

7+7

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Klasse E. Späth unter Mitwirkung von J. M. Eder und A. Skrabal

Geschäftsführender Herausgeber:

F. v. WESSELY

74. Band, 3. Heft

Mit 3 Textfiguren

(Ausgegeben im April 1943)



Leipzig und Wien 1943

Akademische Verlagsgesellschaft
Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky
Wien und Leipzig

Mh. Chem.

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM 28.80

I n h a l t

	Seite
<i>Dischendorfer O. und Ofenheimer E.</i> , Über die Kondensation von Benzoin und β -Naphthol. (Mit einer Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 5. 1942.)	135
<i>Dischendorfer O. und Ofenheimer E.</i> , Zur Kenntnis der bromierten 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumarone. (Eingegangen am 12. 5. 1942.)	149
<i>Herz E.</i> , Studien zum Raman-Effekt. (140. Mitteilung.) (Eingegangen am 7. 11. 1942.)	160
<i>Herz E. und Kohlrausch K. W. F.</i> , Studien zum Raman-Effekt. (141. Mitteilung.) (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 11. 1941.) . .	175

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

- Seka R. und Lackner L.*, Zur Kenntnis des Tribenzoylenbenzols und seiner Derivate. (Eingegangen am 19. 11. 1942.)
- Seka R., Bach G. und Kellermann W.*, Über Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Tribenzoylenbenzols. (Eingegangen am 19. 11. 1942.)
- Kosmath W.*, Messungen der Exhalation von Schwefelwasserstoff aus Schwefelwasserstoffwässern. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 12. 1942.)
- Wogrinz A.*, Zur Bestimmung des gesamten (CN) in cyankalischen galvanotechnischen Bädern. (Mit einer Figur im Text.) (Eingegangen am 5. 1. 1943.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.

Über die Kondensation von Benzoin und β -Naphthol

Von

O. DISCHENDORFER und E. OFENHEIMER*

Aus dem Institute für organische Chemie und organisch-chemische Technologie
der Technischen Hochschule Graz

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 12. 5. 1942. Vorgelegt in der Sitzung am 11. 6. 1942)

O. DISCHENDORFER und seine Mitarbeiter klärten bisher in einer Reihe von Untersuchungen¹ die Kondensationsprodukte von Benzoin mit verschiedenen Oxyderivaten des Benzols, des Toluols und des *p*-Cymols wie mit Hydrochinon, Resorcin, Orcin, Thymol und Thymohydrochinon konstitutiv auf. Dies gelang zum Teile durch ihren oxydativen Abbau, zum Teile durch ihre Synthese auf anderen Wegen, die einen Schluß auf ihren Molekülbau gestatten. In den meisten Fällen wurden auch Mono- oder Di-substitutionsprodukte derselben, insbesondere Brom- und Nitroabkömmlinge, dargestellt und auf ihre Struktur untersucht. Damit wurden natürlich zugleich die reaktionsfähigsten Stellen in den Stammkörpern festgestellt.

Es war nun von Interesse auch die Kondensation von Benzoin mit Oxy-naphthalinen in gleicher Weise zu studieren. Ein solches Produkt, das man sich aus Benzoin und α -Naphthol durch Wasserentzug aufgebaut denken kann, nämlich das 2, 3-Diphenyl-6, 7-benzocumaron oder 4, 5-Diphenyl-(naphtho-1', 2': 2, 3-furan) (I) vom Schmp. 100° hat B. I. ARVENTI² durch Erhitzen von Phenyl-[1-(benzoyloxy-)naphthyl (2)]-essigsäure gewonnen.

Wir kondensierten gleichmolare Mengen von Benzoin und β -Naphthol bei einer Temperatur von 110—130° in der üblichen

* Dissertation Graz, Technische Hochschule (D 306).

¹ Mh. Chem. **62** (1933) 263, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **142** (1933) 69; Mh. Chem. **66** (1935) 201, 255, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **144** (1935) 333, 387; Mh. Chem. **68** (1936) 10, 41, 81, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **145** (1936) 230, 261, 301; Mh. Chem. **74** (1941) 25, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **150** (1941) 99.² Bull. Soc. chim. France [5] **4**, 999 (Chem. Zbl. **1937**, II, 1573).

I n h a l t

	Seite
<i>Dischendorfer O. und Ofenheimer E.</i> , Über die Kondensation von Benzoin und β -Naphthol. (Mit einer Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 5. 1942.)	135
<i>Dischendorfer O. und Ofenheimer E.</i> , Zur Kenntnis der bromierten 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumarone. (Eingegangen am 12. 5. 1942.)	149
<i>Herz E.</i> , Studien zum Raman-Effekt. (140. Mitteilung.) (Eingegangen am 7. 11. 1942.)	160
<i>Herz E. und Kohlrausch K. W. F.</i> , Studien zum Raman-Effekt. (141. Mitteilung.) (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 11. 1941.) . .	175

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

- Seka R. und Lackner L.*, Zur Kenntnis des Tribenzoylenbenzols und seiner Derivate. (Eingegangen am 19. 11. 1942.)
- Seka R., Bach G. und Kellermann W.*, Über Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Tribenzoylenbenzols. (Eingegangen am 19. 11. 1942.)
- Kosmath W.*, Messungen der Exhalation von Schwefelwasserstoff aus Schwefelwasserstoffwässern. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 12. 1942.)
- Wogrinz A.*, Zur Bestimmung des gesamten (CN) in cyankalischen galvanotechnischen Bädern. (Mit einer Figur im Text.) (Eingegangen am 5. 1. 1943.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungsausschusses gesendet werden.

Über die Kondensation von Benzoin und β -Naphthol

Von

O. DISCHENDORFER und E. OFENHEIMER*

Aus dem Institute für organische Chemie und organisch-chemische Technologie
der Technischen Hochschule Graz

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 12. 5. 1942. Vorgelegt in der Sitzung am 11. 6. 1942)

O. DISCHENDORFER und seine Mitarbeiter klärten bisher in einer Reihe von Untersuchungen¹ die Kondensationsprodukte von Benzoin mit verschiedenen Oxyderivaten des Benzols, des Toluols und des *p*-Cymols wie mit Hydrochinon, Resorcin, Orcin, Thymol und Thymohydrochinon konstitutiv auf. Dies gelang zum Teile durch ihren oxydativen Abbau, zum Teile durch ihre Synthese auf anderen Wegen, die einen Schluß auf ihren Molekülbau gestatten. In den meisten Fällen wurden auch Mono- oder Di-substitutionsprodukte derselben, insbesondere Brom- und Nitroabkömmlinge, dargestellt und auf ihre Struktur untersucht. Damit wurden natürlich zugleich die reaktionsfähigsten Stellen in den Stammkörpern festgestellt.

Es war nun von Interesse auch die Kondensation von Benzoin mit Oxy-naphthalinen in gleicher Weise zu studieren. Ein solches Produkt, das man sich aus Benzoin und α -Naphthol durch Wasserentzug aufgebaut denken kann, nämlich das 2, 3-Diphenyl-6, 7-benzocumaron oder 4, 5-Diphenyl-(naphtho- 1', 2': 2, 3-furan) (I) vom Schmp. 100° hat B. I. ARVENTI² durch Erhitzen von Phenyl-[1-(benzoyloxy-)naphthyl (2)]-essigsäure gewonnen.

Wir kondensierten gleichmolare Mengen von Benzoin und β -Naphthol bei einer Temperatur von 110—130° in der üblichen

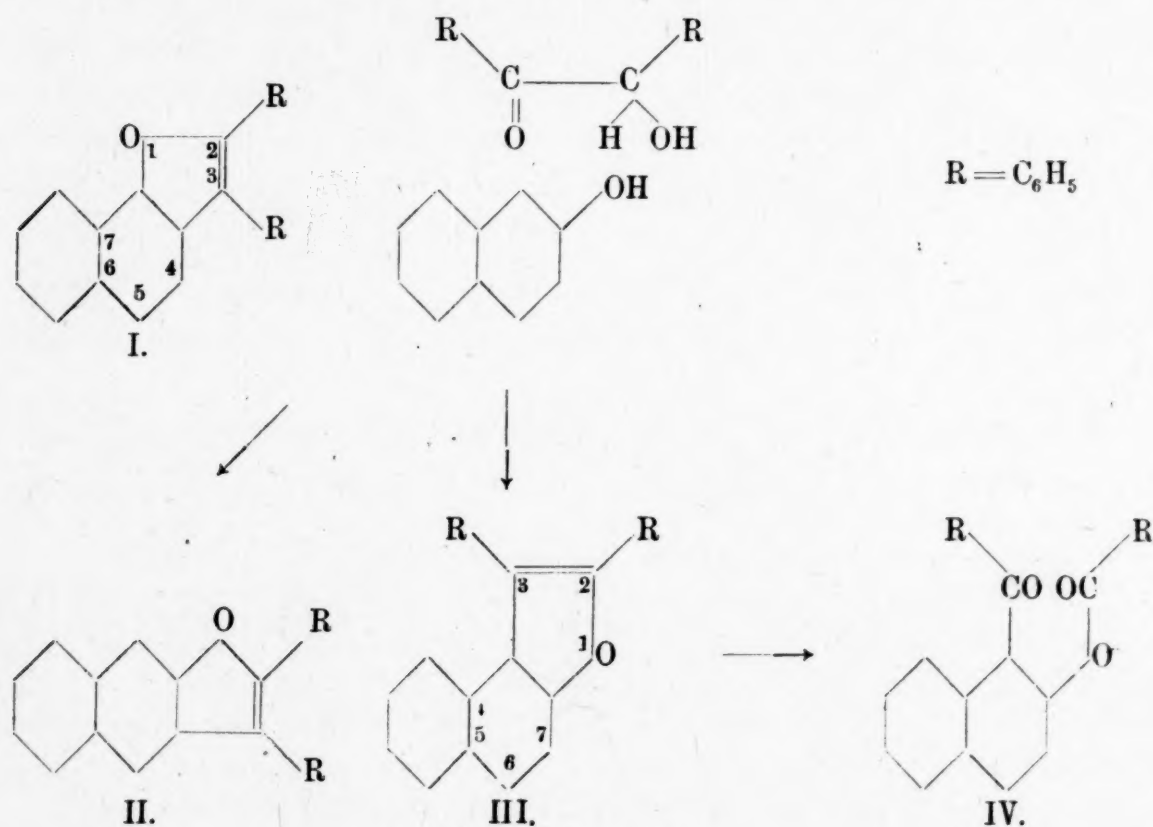
* Dissertation Graz, Technische Hochschule (D 306).

¹ Mh. Chem. 62 (1933) 263, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 142 (1933) 69; Mh. Chem. 66 (1935) 201, 255, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 144 (1935) 333, 387; Mh. Chem. 68 (1936) 10, 41, 81, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 145 (1936) 230, 261, 301; Mh. Chem. 74 (1941) 25, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 150 (1941) 99.

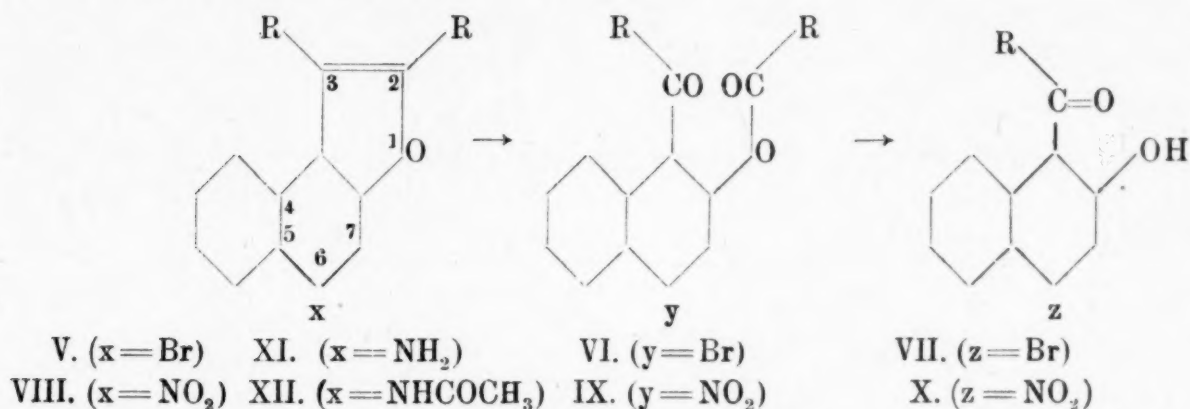
² Bull. Soc. chim. France [5] 4, 999 (Chem. Zbl. 1937, II, 1573).

Weise mit 73%iger Schwefelsäure. Die im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bis 220° übergehenden Anteile des Rohproduktes gaben nach dem Umkristallisieren farblose Nadeln vom Schmp. 106°. Die Substanz hatte nach den Analysenwerten die Bruttoformel $C_{24}H_{16}O$; sie konnte lineare (II) oder anguläre (III) Anellierung der kondensierten Ringe besitzen. Letztere (III) war wegen der großen Reaktionsfähigkeit des β -Naphthols in 1-Stellung von vornherein wahrscheinlicher und konnte, wie im folgenden gezeigt wird, bewiesen werden. Das „Kondensationsprodukt“ ist demnach als 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumaron oder als 4,5-Diphenyl-(naphtho-2',1':2,3-furan) (III) anzusprechen. Es leuchtet im Lichte der Analysenquarzlampe intensiv auf (Furanring) und gibt mit Pikrinsäure im molaren Verhältnisse 1:3 eine rote Additionsverbindung (drei freie Benzolkerne). Die Ausbeuten an Reinprodukt betragen allerdings nur 18% der Theorie. Ob in den bei der Vakuumdestillation rückbleibenden schwarzbraunen Harzen nicht auch der Körper II mit linearer Ringverknüpfung vorhanden ist, muß dahingestellt bleiben, es war aus ihnen nichts Kristallisierbares herauszuholen.

Durch die Oxydation von III mit Chromsäureanhydrid erhielten wir das Benzoat des 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalins $C_{24}H_{16}O_3$ (IV) vom Schmp. 98°, das wir auch durch Benzoylieren von synthetischem 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalin erhalten konnten. Die Struktur von III ist damit bewiesen.



Die Bromierung von III führte zu einem Monobromderivat $C_{24}H_{15}BrO$, das in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 145° kristallisiert und als 6-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron oder als 4'-Brom-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1': 2, 3-furan) (V) zu bezeichnen ist. Derselbe Körper V wird auch durch die Kondensation gleichmolarer Mengen von Benzoin und 4-Brom-2-oxy-naphthalin erhalten. Damit ist der Eintritt des Broms in Stellung 5 des Benzocumarons bewiesen.



V gibt beim oxydativen Abbau mittels Chromsäureanhydrids des Benzoat des 4-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalins $C_{24}H_{15}BrO_3$ (VI), das in sechseckigen Tafeln kristallisiert und bei 135° schmilzt. Bei seiner Verseifung entsteht das 4-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{17}H_{11}BrO_2$ (VII), gelbliche Nadeln von Schmp. 139° . Das daraus mittels Essigsäureanhydrids entstehende 4-Brom-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{13}BrO_3$ kristallisiert in farblosen Nadelchen und schmilzt bei 141° .

Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das in wenig Eisessig gelöste Kondensationsprodukt (III) erhielten wir in einer Ausbeute von 80% der Theorie ein Mononitroprodukt $C_{24}H_{15}NO_3$ vom Schmp. 203° , das in prachtvollen, orangefarbenen, zentimeterlangen Prismen kristallisiert. Es ist, wie wir bewiesen, das 6-Nitro-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron oder 4'-Nitro-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1': 2, 3-furan) (VIII). Durch Oxydation mittels Chromsäureanhydrids entstand daraus das 4-Nitro-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{24}H_{15}NO_5$ (IX) vom Schmp. 128° , das bei seiner Verseifung das gelbe 4-Nitro-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{17}H_{11}NO_4$ (X) vom Schmp. 198° und bei nachfolgender Acetylierung das schwach gelbliche 4-Nitro-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{13}NO_5$ vom Schmp. 165° gab.

Die Reduktion von VIII mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig führte zum entsprechenden Amin, zum 6-Amino-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron oder 4'-Amino-4, 5-diphenyl-

(naphtho-2', 1': 2, 3-furan) $C_{24}H_{17}NO$ (XI), dessen farblose Nadelchen sich bei 125° unter Sinterung verfärben und bei 132° unter Zersetzung schmelzen. Sein salzsaures Salz ist viel weniger oxydabel. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Amin leicht das 6-Acetamino-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron oder 4'-Acetamino-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1': 2, 3-furan) $C_{26}H_{19}NO_2$ (XII) vom Schmp. 234° .

Durch die Diazotierung des bromwasserstoffsäuren Amins in Eisessig erhielten wir sein Diazoniumbromid. Letzteres gab durch Verkochen bei Gegenwart von Naturkupfer „C“ und Kupferbromür das entsprechende Bromprodukt, das sich in jeder Hinsicht als 6-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron (V)

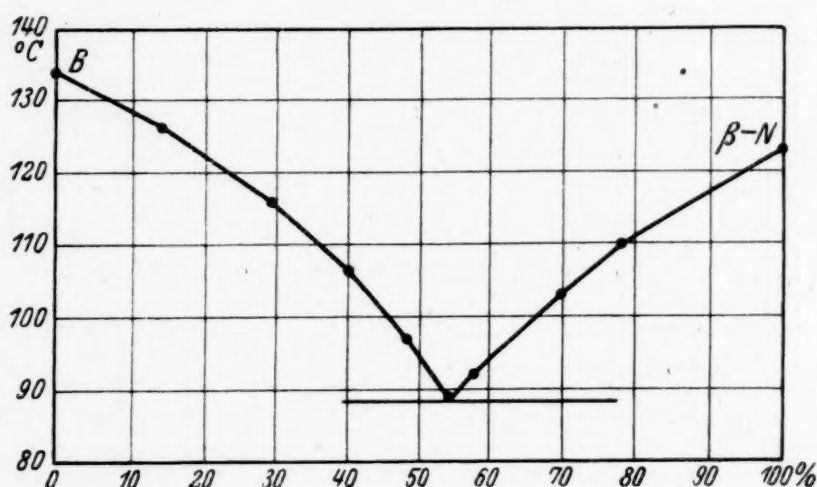


Fig. 1. Mischschmelzpunktkurve.

erwies. Die Nitrierung des Kondensationsproduktes geht somit an derselben Stelle vor sich wie seine Bromierung, nämlich in Stellung 6 des Benzocumaronkernes.

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden: Benzoin und β -Naphthol lassen sich leicht zum 2, 3-Diphenyl-4, 5-benzocumaron kondensieren, bei dem die Benzoingruppe in die 1-Stellung des β -Naphthols eingreift. Der Eintritt der ersten Nitrogruppe oder des ersten Bromatoms erfolgt in Stellung 6 des Benzocumarons. Bei der Oxydation mittels Chromsäureanhydrids wird sowohl beim Grundkörper wie bei seinen Mononitro- und Monobrom-substitutionsprodukten der Furanring zwischen den beiden Kohlenstoffatomen 2 und 3 aufgesprengt.

Die Mischschmelzpunktkurve von Benzoin und β -Naphthol zeigt ein Eutektikum bei 88.5° bei einer Zusammensetzung der Schmelze aus 55% β -Naphthol und 45% Benzoin. Eine Molekülverbindung der beiden Komponenten läßt sich nicht nachweisen.

Experimenteller Teil.³

2, 3-Diphenyl-4, 5-benzocumaron $C_{24}H_{16}O$ (III),
4, 5-Diphenyl-(naphtho-2', 1':2, 3-furan).

15 g Benzoin und 10.2 g β -Naphthol (molares Verhältnis der Komponenten 1:1) werden gut miteinander verrieben, mit 64 g 73%iger Schwefelsäure versetzt und in einem Kolben im Graphitbade durch 20 Minuten auf 110–120° und durch weitere 10 Minuten auf 130° erhitzt, wobei ständig gerührt wird. Nach dem Erkalten gießt man die Schwefelsäure ab, wäscht das im Kolben zurückbleibende dunkelbraune Harz zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure zunächst mehrmals unter Durchkneten und Erwärmen mit Wasser, dann mit 1–2%iger Natronlauge und schließlich wieder mit Wasser. Das Reaktionsgemisch, das sich durch diese Behandlung etwas lichter färbt, wird mit 110 cm³ 80%igem Methylalkohol zwei Stunden unter Rückfluß ausgekocht. Der harzartige Rückstand (ungefähr 14 g) ließ sich in keiner Weise durch Lösungsmittel zur Kristallisation bringen. Erst seine Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd brachte hier Erfolg. Das Harz befindet sich dabei in einem Porzellanschiffchen, welches in einem Glasrohr steht. Schiffchen und Rohr werden mittels eines Luftbades auf 210–230° erhitzt. Die sich im kalten Teile des Rohres absetzende gelbe honigähnliche Masse kristallisiert alsbald teilweise. Im Schiffchen bleibt ein schwarzer lackartiger, bei gewöhnlicher Temperatur fester Rückstand, aus dem nichts mehr herausgearbeitet werden konnte. Das Destillat wurde mit siedendem Methylalkohol herausgelöst. Die bei längerem Stehen sich aus der Lösung abscheidenden gelben kristallinen Massen werden nochmals aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert und durch mehrere Stunden bei 80–90° getrocknet. Die blaßgelben strahligkugeligen Gebilde schmelzen nach kurzem Sintern bei 106°. Ausbeute: 4 g (18% der Theorie).

3.517 mg Subst.: 11.56 mg CO₂, 1.67 mg H₂O.

$C_{24}H_{16}O$. Ber. C 89.96, H 5.04.

Gef. „ 89.64, „ 5.31.

Die Substanz läßt sich aus Methylalkohol (1:50) sowie aus wenig Eisessig in Nadeln erhalten, ebenso aus verdünntem Aceton und Pyridin. In Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Essigester löst sie sich schon bei Zimmertemperatur sehr leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst

³ Die Analysen wurden größtenteils von Dipl. Ing. K. LERCHER ausgeführt.

den Körper allmählich mit gelber Farbe, die bei mehrtägigem Stehen in Braungrün, bei Zusatz einer Spur Salpetersäure in Tiefbraun übergeht. Die Lösungen fluoreszieren mehr oder weniger bläulich. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper mit violetter Farbe auf. Er sublimiert beim Erhitzen leicht und vollständig.

Pikrat des 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumarons,
 $C_{24}H_{16}O \cdot 3 C_6H_2OH (NO_2)_3$.

0.1 g 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumaron werden in 5 cm³ Methylalkohol gelöst, mit 0.25 g Pikrinsäure versetzt und erwärmt. Aus der roten Lösung fallen beim Erkalten orangerote Nadeln aus. Sie werden abgesaugt und bei 80° getrocknet. Sie geben nach geringem Sintern bei 118° eine dunkelrote klare Schmelze.

0.1103 g des Pikrinsäureanlagerungsproduktes: 0.0810 g Ammonpikrat.

$C_{24}H_{16}O \cdot 3 C_6H_2OH (NO_2)_3$. Ber. $C_6H_2OH (NO_2)_3$. 68.22.

Gef. " " 68.35.

Das Pikrat läßt sich aus wenig Methylalkohol umkristallisieren; mit mehr Methylalkohol zerfällt es, was an dem Gelbwerden der erst roten Lösung leicht erkennbar ist.

2-Benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{24}H_{16}O_3$ (IV),
 Benzoat des 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalins.

I. 0.5 g 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumaron werden in 10 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.2 g Chromsäureanhydrid in 10 cm³ Eisessig eine Stunde am Wasserbade erhitzt. Hierauf wird das Gemisch in Wasser gegossen. Der ausgefallene Niederschlag läßt sich durch Auflösen in Eisessig und teilweises Ausfällen mit Wasser in einen schwerer und einen leichter löslichen Anteil trennen. Letzterer gibt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol hellgelbe, längliche Platten mit abgeschrägten Enden, die nach kurzem Sintern bei 98° schmelzen. (Analyse unten unter I.)

II. 2 g eines synthetischen 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalins werden in 10 cm³ Pyridin gelöst und mit 2.4 cm³ Benzoylchlorid drei Stunden am siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in kalte verdünnte Schwefelsäure scheiden sich braune plastische Massen ab, die mit Wasser gewaschen und mit wenig Methylalkohol kalt durchgeknetet werden. Das so entstehende blaßgelbe Pulver (ca. 2.5 g) gibt durch zweimaliges Umkristallisieren aus wenig Methylalkohol und unter Zusatz von etwas Tierkohle hellgelbe längliche Platten, die bei

98° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit den nach I gewonnenen Kristallen ergab keine Schmelzpunktsdepression. Zur Analyse wurde die Substanz fein gepulvert und durch 24 Stunden bei 80° getrocknet.

I. 3.922 mg Sbst.: 11.74 mg CO₂, 1.66 mg H₂O.

II. 4.689 mg Sbst.: 14.05 mg CO₂, 2.04 mg H₂O.

C₂₄H₁₆O₃. Ber. C 81.79, H 4.58.

Gef. I. „ 81.64, „ 4.73.

II. „ 81.72, „ 4.86.

Der Körper kommt durch Umkristallisieren aus siedendem Ligroin, Eisessig und Alkohol in schönen tafelartigen Kristallen heraus, ebenso aus verdünntem Aceton. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist er schon in der Kälte leicht löslich. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv roter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure zu schwachem Rotbraun verblaßt. In kalter methylalkoholischer Lauge färben sich die Substanzteilchen sofort orangegelb und gehen teilweise mit gelber Farbe in Lösung.

6-Brom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron C₂₄H₁₅BrO (V),
4'-Brom-2,3-diphenyl-(naphtho-2',1':2,3-furan).

I. 2 g 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumaron werden in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einer Lösung von 1 g Brom in 15 cm³ Tetrachlorkohlenstoff unter Umschwenken versetzt. Die ersten Bromanteile werden fast augenblicklich unter Entwicklung von Bromwasserstoffnebeln aufgenommen. Nach dem Stehen über Nacht bringt man den Tetrachlorkohlenstoff durch Aufblasen eines Luftstromes bei Zimmertemperatur zum Verdunsten. Der Rückstand wird in 30 cm³ Eisessig gelöst; beim Erkalten der Lösung scheiden sich, besonders rasch nach Zugabe einiger Impfkristalle, leicht gelbliche Nadeln ab. Nach dem zwei- bis dreimaligen Umkristallisieren aus der 10—15-fachen Menge Eisessig schmelzen sie bei 145°. Ausbeute 2.1 g d. i. 84 % der Theorie. Zur Analyse wurde 3 Stunden bei 110° getrocknet.

II. 5 g 4-Brom-2-oxy-naphthalin werden mit 5 g Benzoin und 28 g 73 % iger Schwefelsäure in einem offenen Kolben auf einem Graphitbade durch 30 Minuten auf 130° und durch weitere 15 Minuten auf 150° erhitzt, wobei häufig umgerührt wird. Nachdem die Schwefelsäure in der schon bei der Darstellung des 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumarons beschriebenen Weise entfernt worden ist, wird zweimal mit je 30 cm³ Methylalkohol ausgekocht. Der schwarze Rückstand (5.5 g) wurde nunmehr portionenweise im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 260—290°

im Kohlendioxydstrome destilliert. Das dabei übergehende gelbe, teilweise erstarrende Öl, wird mit siedendem Eisessig aus dem Sublimationsrohr herausgelöst und zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Die hellgelben glänzenden Nadeln (ca. 0.5 g) schmelzen nach kurzem Sintern bei 145°. Ein Mischschmelzpunkt mit der nach I dargestellten Substanz zeigte keine Schmelzpunktdepression.

I. 4.366 mg Subst.: 11.48 mg CO₂, 1.55 mg H₂O.

6.035 mg Subst.: 2.80 mg AgBr.

II. 4.300 mg Subst.: 11.350 mg CO₂, 1.530 mg H₂O.

9.455 mg Subst.: 4.560 mg AgBr.

C₂₄H₁₅BrO. Ber. C 72.17, H 3.79, Br 20.03.

I. Gef. „ 71.71, „ 3.97, „ 19.74.

II. Gef. „ 71.99, „ 3.98, „ 20.51.

Die Substanz läßt sich aus Eisessig, Essigsäureanhydrid, Alkohol (1 : 70) sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin in Nadeln erhalten. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schon in der Kälte leicht und kommt erst durch Abdunsten in Tröpfchen oder strahligen Gebilden heraus. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich nicht, nach Zusatz einer Spur Salpetersäure gehen die Kristalle mit orangegelber Farbe in Lösung. Alle Lösungen fluoreszieren bläulich. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchten die Kristalle stark violett auf.

4-Brom-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin

C₂₄H₁₅BrO₃ (VI).

1.3 g 6-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron werden in 40 cm³ siedendem Eisessig gelöst und unter Umrühren mit einer Lösung von 0.5 g Chromsäureanhydrid in 20 cm³ Eisessig versetzt. Nachdem man eine Stunde am siedenden Wasserbade stehen gelassen hat, gießt man die grüne Lösung in die mehrfache Menge Wasser ein, saugt nach einigem Stehen ab und kristallisiert aus 80—90 cm³ Methylalkohol um. Man erhält so farblose dicke Tafeln von sechseckigem Umriss, die bei 135° klar schmelzen. Ausbeute 0.95 g (68 % der Theorie). Zur Analyse wird 3—4 Stunden bei 100° getrocknet.

3.402 mg Subst.: 8.31 mg CO₂, 1.12 mg H₂O.

5.518 mg Subst.: 2.46 mg AgBr.

C₂₄H₁₅BrO₃. Ber. C 66.81, H 3.50, Br 18.54.

Gef. „ 66.62, „ 3.68, „ 18.97.

Die Substanz läßt sich aus Alkohol oder Eisessig in dicken Tafelchen von rhombischem oder sechseckigem Umriss gewinnen, ebenso aus verdünntem Aceton. Aus verdünntem Pyridin erhält man Nadelchen. In den hydrophoben Lösungsmitteln — mit Ausnahme von Ligroin — löst sie sich sehr leicht.

Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst rasch mit orangeroter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Lichtgelb übergeht. Alkoholische Natronlauge färbt die Kristalle erst orange, worauf sie sich mit hellgelber Farbe lösen. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Substanz mit hellgelber Farbe.

4-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{17}H_{11}BrO_2$ (VII).

0.95 g 4-Brom-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin werden mit 90 cm^3 5%iger methylalkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man destilliert den Alkohol größtenteils ab, verdünnt die orangefarbige Lösung mit Wasser und säuert mit Salzsäure an. Der hellgelbe Niederschlag wird aus der zwanzig- bis dreißigfachen Menge Eisessig umkristallisiert. Die gelblichen Stäbchen sind am Ende abgeschrägt und schmelzen bei 139°. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

4.345 mg Sbst.: 9.980 mg CO_2 , 1.200 mg H_2O .

5.920 mg Sbst.: 3.38 mg AgBr.

$C_{17}H_{11}BrO_2$. Ber. C 62.38, H 3.39, Br 24.44.

Gef. „ 62.64, „ 3.09, „ 24.30.

Die Substanz läßt sich aus Eisessig in Stäbchen, aus verdünntem Aceton und Alkohol in prachtvollen Nadeln gewinnen. Sie löst sich in Ligroin nur sehr schwer, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln dagegen schon leicht bei Zimmertemperatur. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst die Kristalle mit intensiver Rotfärbung, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure zu Hellgelb verblaßt. Achtprozentige Natronlauge läßt die Kristalle zu orangefarbenen Öltröpfchen zerfließen, die sich nur in kleiner Menge mit hellgelber Farbe lösen; zweiprozentige Natronlauge löst mit hellgelber Farbe. Die alkoholische Lösung der Substanz färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung braun.

4-Brom-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{13}BrO_3$.

0.33 g des 4-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalins werden mit 6 cm^3 Essigsäureanhydrid durch 2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei sich die ursprünglich gelbe Lösung lichter färbt. Nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids mit Wasser wird die ausgeschiedene Substanz aus der zehnfachen Menge siedenden Eisessigs umkristallisiert. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 141°.

4.490 mg Sbst.: 10.165 mg CO_2 , 1.365 mg H_2O .

11.365 mg Sbst.: 5.760 mg AgBr.

$C_{19}H_{13}BrO_3$. Ber. C 61.78, H 3.55, Br 21.66.

Gef. „ 61.74, „ 3.40, „ 21.57.

Die Substanz läßt sich aus Ligroin, aus wenig Alkohol oder Eisessig sowie aus verdünntem Pyridin in prachtvollen, kurzen Prismen, aus verdünntem Aceton in Nadelchen erhalten. In Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform und Essigsäureanhydrid löst sie sich leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sehr leicht mit gelbstichiger, intensivroter Farbe, die durch Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb übergeht. Alkoholische Natronlauge löst rasch unter Verseifung und Gelbfärbung. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Substanz stark hellgelb.

6-Nitro-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron $C_{24}H_{15}NO_3$.
4'-Nitro-4,5-diphenyl-(naphtho-2',1':2,3-furan) (VIII).

1.5 g 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumaron werden in 6 cm^3 siedendem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.6 cm^3 Salpetersäure ($d=1.4$) in 2 cm^3 Eisessig heiß versetzt. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot, nach einigen Sekunden fällt ein gelber kristallisierter Körper aus, der nach ungefähr halbstündigem Stehen auf dem siedenden Wasserbade heiß abgesaugt wird. Zur Reinigung kristallisiert man ihn einmal aus der 80fachen Menge siedenden Eisessigs und einmal aus der 8- bis 10fachen Menge Essigsäureanhydrid um. Die erhaltenen orangegelben sechsseitigen Prismen schmelzen bei 204 bis 205°. Ausbeute 1.20 g (80 % der Theorie).

4.790 mg Sbst.: 13.885 mg CO_2 1.670 mg H_2O .

4.095 mg Sbst.: 0.1519 cm^3 N (724 mm Hg, 26°).

$C_{24}H_{15}NO_3$. Ber. C 78.88, H 4.14, N 3.83.

Gef. „ 79.05, „ 3.90, „ 4.03.

Die Substanz löst sich sehr wenig in siedendem Ligroin und in Alkohol, etwas mehr in siedendem Aceton, gut schon bei Zimmertemperatur in Äther, Pyridin und Essigester, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform. Aus den meisten Lösungsmitteln kommt der sehr kristallisationsfreudige Körper beim Abkühlen oder beim Abdunsten des Lösungsmittels in dicken Täfelchen von rhombischem Umrisse heraus. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich bei feinem Zerreiben ein wenig mit rotbrauner Farbe. Im Lichte der Analysenquarzlampe erscheinen seine Kristalle hellbraun.

4-Nitro-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin
 $C_{24}H_{15}NO_5$ (IX).

0.5 g 6-Nitro-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron werden in 40 cm^3 siedendem Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 0.4 g Chromsäureanhydrid in 15 cm^3 Eisessig unter Umschwenken versetzt und eine Stunde am siedenden Wasserbade stehen gelassen. Man fällt daraus das Reaktionsprodukt durch langsames Versetzen mit Wasser und kristallisiert es mehrmals aus der

10—20fachen Menge Eisessig um. Die schwach gelblichen Nadeln schmelzen bei 126° . Ausbeute 0.45 g (83 % der Theorie).

3.726 mg Subst.: 9.88 mg CO_2 , 1.31 mg H_2O .

4.485 mg Subst.: 0.1514 cm^3 N (718 mm Hg, 24°).

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{NO}_5$. Ber. C 72.52, H 3.80, N 3.52.

Gef. „ 72.32, „ 3.93, „ 3.66.

Die Substanz läßt sich aus Alkohol oder Amylalkohol umkristallisieren (Stäbchen mit gerade abgeschnittenen Enden), ebenso auch aus verdünntem Aceton oder Pyridin (Nadeln). Sie löst sich in Ligroin schwer, in den übrigen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sehr leicht mit orangeroter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb umschlägt. Methylalkoholische Lauge färbt die Kristalle erst rot, worauf sie allmählich mit gelbroter Farbe in Lösung gehen. Im ultravioletten Lichte erscheint der Körper braun.

4-Nitro-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (X).

1.78 g 4-Nitro-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin werden mit 20 cm^3 5%iger methylalkoholischer Kalilauge 30 Minuten am Wasserbade zum Sieden erhitzt. Sodann wird die rote Lösung mit der ungefähr 5-fachen Menge Wasser verdünnt und mit Kohlendioxyd gefällt. Der dabei entstehende gelbe Niederschlag wird aus wenig verdünntem Alkohol oder Eisessig umkristallisiert. Die gelben Täfelchen haben 6-eckigen Umriß und schmelzen bei 198° unter Zersetzung und Rotfärbung.

4.895 mg Subst.: 12.455 mg CO_2 , 1.660 mg H_2O .

4.400 mg Subst.: 0.2058 cm^3 N (718 mm Hg, 24°).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_4$. Ber. C 69.60, H 3.78, N 4.78.

Gef. „ 69.39, „ 3.79, „ 5.07.

Die Substanz ist fast unlöslich in siedendem Ligroin, ziemlich leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Aus sehr konzentrierten Lösungen in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff erhält man Stäbchen, bzw. Platten mit rhombischem oder sechseckigem Umrisse, aus verdünntem Aceton oder Pyridin Nadelchen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper schon in der Kälte leicht mit roter Farbe, die durch Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb umschlägt. In wäßriger Natronlauge löst er sich sehr leicht mit roter Farbe. Seine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung braun.

4-Nitro-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_5$.

0.1 g 4-Nitro-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin wird mit 5 cm^3 Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht, wobei die ursprünglich gelbe Lösung lichter wird. Aus verdünnter Essigsäure erhält man schwach gelbe rechteckige Platten, die bei 165° schmelzen.

4.785 mg Sbst.: 11.960 mg CO₂, 1.785 mg H₂O.

5.075 mg Sbst.: 0.2009 cm³ N (718 mm Hg, 24°).

C₁₉H₁₃NO₅. Ber. C 68.04, H 3.91, N 4.18.

Gef. „ 68.17, „ 4.17, „ 4.29.

Der Körper löst sich in Ligroin nur spurenweise, wenig in kaltem, gut in siedendem Alkohol und Amylalkohol, leicht schon bei Zimmertemperatur in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Als Kristallisationsformen erhält man meist rechteckige Tafeln oder solche von rhombischem Umrisse, mitunter auch Stäbchen. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst die Substanz mit orangeroter Farbe. Kalte alkoholische Lauge löst gleichfalls orangerot.

6-Amino-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron C₂₄H₁₇NO,
4'-Amino-4,5-diphenyl-(naphtho-2',1':2,3-furan) (XI).

2 g 6-Nitro-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron werden in 200 cm³ siedendem Eisessig gelöst, in der Hitze mit einer Lösung von 9 g Zinnchlorür in 10 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die ursprünglich rotgelbe Lösung wird dabei lichter. Nach dem Erkalten verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Wasser auf 600 cm³ und macht unter Rühren und Kühlung mit einer konzentrierten Lösung von ungefähr 180 g Natriumhydroxyd alkalisch, wobei sich das erst ausfallende Zinnsalz wieder auflöst. Man filtriert das ausgeschiedene Amin möglichst rasch mittels eines Faltenfilters ab, spritzt es dann mit Wasser in ein Becherglas und saugt es ab. Durch Lösen desamins in Pyridin und vorsichtigen Wasserzusatz erhält man feine farblose Nadelchen, die ab 125° sintern und bei 132° zu einer dunkelblauen Masse schmelzen.

5.500 mg Sbst.: 0.2205 cm³ N (719 mm Hg, 23°).

C₂₄H₁₇NO. Ber. N 4.18.

Gef. „ 4.37.

Die Substanz löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin sehr leicht; die Lösungen fluoreszieren stark blauviolett. Die Lösungen der Substanz in Essigester und Benzol hinterlassen beim Abdunsten Nadelchen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Amin schon in der Kälte leicht.

Durch Zusatz von Salzsäure zu dem in Alkohol oder Eisessig gelösten Amin erhält man das viel beständigere Chlorhydrat in farblosen Nadelchen.

4.400 mg Sbst.: 12.48 mg CO₂, 1.99 mg H₂O.

6.288 mg Sbst.: 2.31 mg AgCl.

C₂₄H₁₇NO·HCl. Ber. C 77.50, H 4.88, Cl 9.54.

Gef. „ 77.35, „ 5.06, „ 9.09.

Die klare Lösung von 2 g 6-Amino-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron in 40 cm³ kaltem Eisessig wird mit 4 cm³ konzentrierter Bromwasserstoffsäure ($d=1.78$) versetzt, wobei das Bromhydrat als dicke Gallerte ausfällt. Man verdünnt mit 50 cm³ Wasser und setzt dann unter fortgesetztem Rühren im Laufe von 12 Stunden bei Zimmertemperatur eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1.5 g Natriumnitrit zu. Die anfangs lichtgelbe Suspension wird hierbei braun und schließlich rotbraun. Nun fügt man 1 g Kupferbromür und 1 g Naturkupfer „C“ zu und rührt eine Stunde unter Erwärmen am Wasserbade. Es entweichen nitrose Gase und Stickstoff, während die Färbung der suspendierten Teilchen in Schokoladebraun übergeht. Nach dem Absaugen und Trocknen wird der Rückstand mit Benzol extrahiert, dieses durch Verdampfen verjagt und das zurückbleibende dunkle Harz bei 120–130° getrocknet, worauf es im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unter langsamem Durchleiten eines Kohlendioxydstromes destilliert wurde. Bei einer Temperatur von 260° geht eine rötlichgelbe Masse von honigartiger Konsistenz über, während ein fast schwarzes Harz zurückbleibt. Das Destillat liefert durch je zweimaliges Umkristallisieren aus wenig Eisessig und aus Methylalkohol farblose Nadelchen vom konstanten Schmp. 145°. Die Mischung dieses Körpers mit durch Bromierung des 2,3-Diphenyl-4,5-benzocumarons erhaltenem 6-Brom-2,3-diphenyl-3,5-benzocumaron (V) zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung, der Körper ist also mit letzterem identisch. Die Nitrogruppe tritt somit an derselben Stelle wie das Brom ein, nämlich an Stelle 6 des Benzocumaron- bzw. an Stelle 4' des Naphthofuran-systemes.

6-Acetamino-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron $C_{26}H_{19}NO_2$,
4'-Acetamino-4,5-diphenyl-(naphtho-2',1':2,3-furan) (XII).

0.35 g des rohen 6-Amino-2,3-diphenyl-4,5-benzocumarons wurden mit einem Gemisch von 4 cm³ Eisessig und 4 cm³ Essigsäureanhydrid 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Durch Zersetzen des Essigsäureanhydrids mit Wasser und mehrmaliges Umkristallisieren des ausgefallenen Produktes erhält man den Acetaminokörper in farblosen Nadelchen vom Schmp. 234°.

3.195 mg Subst.: 9.63 mg CO₂, 1.57 mg H₂O.

4.265 mg Subst.: 0.1495 cm³ N (719 mm Hg, 22°).

$C_{26}H_{19}NO_2$. Ber. C 82.72, H 5.08, N 3.71.

Gef. „ 82.21, „ 5.50, „ 3.83.

Der Körper löst sich nur sehr schwer in siedendem Ligroin, wenig in Äther, leicht im siedendem Alkohol, Amylalkohol, Eisessig (ca. 1:10) und Aceton, leicht schon bei Zimmertemperatur in Essigester, Benzol, Chloroform, Essigsäureanhydrid und Pyridin. In kalter konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Kristalle rötlich und gehen zum Teil mit gelber Farbe in Lösung; auf Zusatz einer Spur Salpetersäure lösen sie sich rasch mit hellgelber Farbe. Sämtliche Lösungen fluoreszieren mehr oder weniger. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchten die Kristalle sehr stark violett auf.

Klärungspunkte der Mischschmelzen Benzoin- β -Naphthol.

β -Naphthol %	Benzoin %	Klärungs-(Sinterungs-)Punkte (in ° C)
100	0	122
78.5	21.5	110
69.5	30.5	103 (88.5)
58.3	41.7	92 (88.5)
54.7	45.3	89 (88.5)
48.5	51.4	97 (88.5)
39.7	60.3	106.5 (88.5)
29.1	70.9	116
14.1	85.9	126.5
0	100	133.5

Zur Kenntnis der bromierten 2, 3-Diphenyl-4, 5-benzocumarone

Von

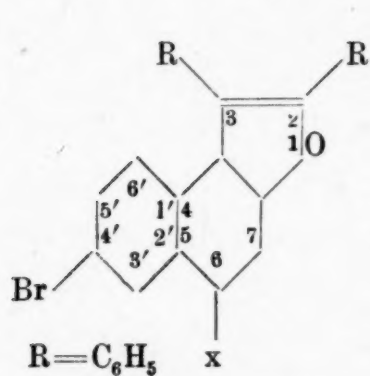
O. DISCHENDORFER und E. OFENHEIMER *

Aus dem Institute für organische Chemie und organisch-chemische Technologie
der Technischen Hochschule Graz

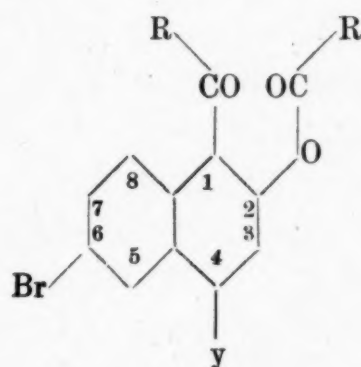
(Eingegangen am 12. 5. 1942. Vorgelegt in der Sitzung am 11. 6. 1942)

O. DISCHENDORFER und E. OFENHEIMER kondensierten kürzlich¹ Benzoin und β -Naphthol zu 2, 3-Diphenyl-4, 5-benzocumaron, das bei seiner Bromierung unter milden Bedingungen ein Monobromderivat, das 6-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron, gab. Daß in letzterem das Bromatom die 6-Stellung einnimmt, konnten sie durch seine Synthese aus Benzoin und 4-Brom-2-oxy-naphthalin beweisen.

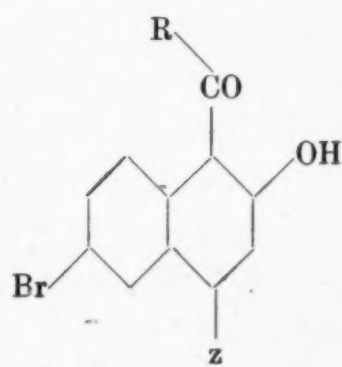
Diese Versuche luden dazu ein, auch andere bromierte β -Naphthole mit freier 1-Stellung mit Benzoin zur Reaktion zu bringen. Unter diesen ist das 6-Brom-2-oxy-naphthalin am leichtesten zugänglich. Es wurde mittels 73% iger Schwefelsäure mit der gleichmolaren Menge Benzoin in der schon mehrfach beschriebenen Weise bei 160—170° kondensiert. Die durch Vorreinigung, Vakuumdestillation und Umkristallisieren erhältlichen blaßgelben Tafeln des entstandenen 4'-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron oder 6'-Brom-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1':2, 3-furan) $C_{24}H_{15}OBr$ (I) schmelzen bei 150°.



I (x = H)
V (x = Br)
VIII (x = NO₂)



II (y = H)
VI (y = Br)
IX (y = NO₂)

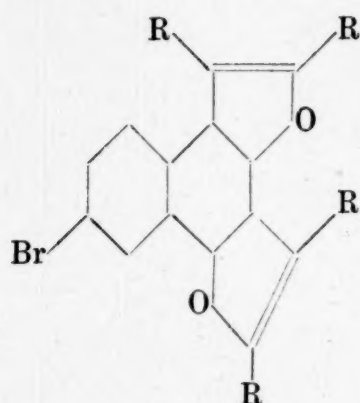


III (z = H)
VII (z = Br)
X (z = NO₂)

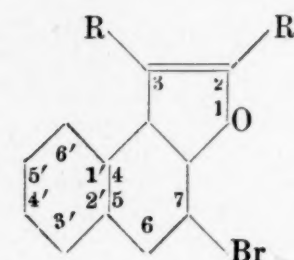
* Dissertation, Graz, Technische Hochschule (D 306).

¹ Vgl. die vorstehende Arbeit.

Als Nebenprodukt wurde aus dem Sublimationsrückstande von I über ein Pikrat eine sehr kleine Menge eines in hellgelben Blättern kristallisierenden Körpers der Zusammensetzung $C_{38}H_{23}O_2Br$ und des Schmp. 280° erhalten. Die Kohlenstoffwerte fielen zwar zu nieder aus, doch ist an der Richtigkeit der Formel nicht zu zweifeln. Sie zeigt, daß hier ein Naphthalinkomplex mit zwei Benzoinmolekülen zusammengetreten ist. Diesen Vorgang darf man sich vielleicht so vorstellen, daß zuerst ein kleiner Teil des Kondensationsproduktes I an der Stelle 6 des Benzocumarons durch die Schwefelsäure zu einem Oxykörper oxydiert wurde und letzterer sich dann mit noch einem Moleküle Benzoin kondensierte (etwa wie IV).



IV.



XI.

Die Oxydation von I mit Chromsäureanhydrid führte zum 6-Brom-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{24}H_{16}O_3Br$ vom Schmp. 141° (II). Die Verseifung dieses Benzoates gab das 6-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin vom Schmp. 125.5° (III), das DILTHEY² sowohl durch Bromierung von 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalin als auch aus 6-Brom-2-oxy-naphthalin, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid schon dargestellt hat.

Behandelt man das 4'-Brom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron (I) bei Zimmertemperatur in Tetrachlorkohlenstoff mit der berechneten Menge Brom, so erhält man das fast farblose 6,4'-Dibrom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron oder 4',6'-Dibrom-4,5-diphenyl-(naphtho-2',1':2,3-furan) $C_{24}H_{14}OBr_2$ (V), das bei $194\frac{1}{2}^\circ$ schmilzt. Dessen oxydativer Abbau mittels Chromsäureanhydrids gibt das bei $145\frac{1}{2}^\circ$ schmelzende, in farblosen Nadeln kristallisierende 4,6-Dibrom-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{24}H_{14}O_3Br_2$ (VI), das durch Verseifung leicht in das gelbe 4,6-Dibrom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{17}H_{10}O_2Br_2$ vom Schmp. 191° (VII)

² J. prakt. Chem. NF 150 (1937) 54.

übergeht. Das Acetylderivat des letzteren, das farblose 4, 6-Dibrom-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{12}O_3Br_2$, schmilzt bei 123.5° .

Es war von vorneherein anzunehmen, daß bei der eben beschriebenen Bromierung des 4'-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumarons das neu eintretende Bromatom die Stellung 6 des Benzocumaronkernes einnimmt. Denn die Stelle 6 ist auch beim unsubstituierten Diphenylbenzocumaron die reaktionsfähigste, wie die Entstehung¹ von 6-Brom- bzw. 6-Nitro-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron unter milden Bedingungen beweist. Wir suchten indessen noch nach einem direkten Beweise und bromierten zu diesem Zwecke 4-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin in der Erwartung, daß das neu eintretende Bromatom in 6-Stellung des Naphthalinkernes gehen wird, analog der von DILTHEY durchgeführten Bromierung des 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalins, die zu 6-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin geführt hatte. Nach mehrfacher Reinigung des Rohproduktes erhielten wir tatsächlich eine kleine Menge 4, 6-Dibrom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin (VII), das in allen seinen Eigenschaften mit dem durch den Abbau des 6, 4'-Dibrom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumarons erhaltenen übereinstimmte. Damit ist die Stellung des hinzugekommenen Bromatoms in letzterem auch *direkt* bewiesen.

Durch Behandlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Salpetersäure in Eisessig gibt das 4'-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron leicht und in guter Ausbeute das 4'-Brom-6-nitro-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron oder 6'-Brom-4'-nitro-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1' : 2, 3-furan) $C_{24}H_{14}O_3NBr$ (VIII), gelbe Nadeln vom Schmp. 185.5° . Die oxydative Aufspaltung des Furanringes durch Chromsäureanhydrid gab das 6-Brom-4-nitro-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{24}H_{14}O_5NBr$ (IX), dessen blaßgelbe Täfelchen bei 177.5° schmelzen. Durch Verseifung entsteht daraus das intensivgelbe 6-Brom-4-nitro-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{17}H_{10}O_4NBr$ (X) vom Schmp. 217° . Letzteres geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das nur schwachgelbliche 6-Brom-4-nitro-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{12}O_5NBr$ vom Schmp. 203.5° über.

Der Versuch der Kondensation von Benzoin mit 3-Brom-2-oxy-naphthalin führte zum 7-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron oder 3'-Brom-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1' : 2, 3-furan) $C_{24}H_{16}OBr$ (XI), dessen gelbe Nadeln nach der Vorreinigung, Sublimation im Vakuum bei $260-270^\circ$ und nach dem Umkristallisieren bei

144° schmelzen. Mit dem nur um 1° höher schmelzenden 6-Brom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron sowie mit dem 4'-Brom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron (Schmp. 150°) gibt es Schmelzpunktdepressionen bis zu 30°.

Experimenteller Teil.³

4'-Brom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron $C_{24}H_{15}OBr$.

6'-Brom-4,5-diphenyl-(naphtho-2',1':2,3-furan) (I).

4'3 g Benzoin und 4'5 g 6-Brom-2-oxy-naphthalin werden unter häufigem Durchschütteln mit 25 g 73 %iger Schwefelsäure durch 20 Minuten auf 160—170° erhitzt, wobei eine nennenswerte Bromwasserstoffentwicklung nicht auftritt. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wird nacheinander mit Wasser, mit verdünnter Lauge und mit Methylalkohol am Wasserbade ausgezogen. Nach dem Trocknen destilliert man es im Vakuum der Wasserstrahlpumpe im Kohlendioxydstrome aus einem Schiffchen, wobei das Produkt bei einer Luftbadtemperatur von 260—290° übergeht. Überschreitet man die letztgenannte Temperatur nicht, so erhält man ein blaßgelbes, häufig erstarrendes Öl; anderenfalls geht eine rotgelbe Verunreinigung mit über, die sich auch durch Umkristallisieren später nicht mehr entfernen läßt. Aus Eisessig, den man zweckmäßig etwas verdünnt, erhält man den Körper in schwach gelblichen Tafeln oder Blättern von rhombischem oder sechseckigem Umrisse, die bei 147° etwas sintern und bei 150° klar schmelzen.

5'080 mg Sbst.: 13'330 mg CO_2 , 1'745 mg H_2O .

4'613 mg Sbst.: 2'22 mg AgBr.

$C_{24}H_{15}OBr$. Ber. C 72'17, H 3'78, Br 20'02.

Gef. „ 71'57, „ 3'83, „ 20'48.

Der Körper kommt aus Alkohol, Amylalkohol und aus wenig Essigsäureanhydrid in Blättern bis dicken Platten von rhombischem oder sechseckigem Umrisse heraus, ebenso aus verdünntem Aceton oder Eisessig. Aus verdünntem Pyridin erhält man eigentümlich gestufte Konglomerate von Stäbchen. In den wasserunlöslichen Lösungsmitteln löst er sich leicht. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist der Körper unlöslich, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure färben sich die Kristalle tiefrotbraun und gehen teilweise mit brauner Farbe in Lösung. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper stark violett.

In sehr kleiner Menge ließ sich ein Nebenprodukt der Kondensationsreaktion gewinnen: 4'6 g des Destillationsrückstandes

³) Die Analysen wurden größtenteils von Dipl. Ing. K. LERCHER ausgeführt.

von I (siehe oben) wurden in 10 cm^3 Benzol gelöst und mit 125 cm^3 einer methylalkoholischen gesättigten Pikrinsäurelösung versetzt. Die so erhaltene Mischung wurde durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur ziemlich weitgehend abgedunstet, die ausfallenden roten Massen wurden abgesaugt und mit Ammoniak zerlegt. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Eisessig und aus Essigsäureanhydrid erhielten wir schließlich ein Gemenge von viel schwachgelben Blättern und wenig roten Prismen. Die Kristalle wurden durch langsames Auskristallisieren aus mehr Essigsäureanhydrid zu möglicher Größe anwachsen gelassen und dann mittels Lupe und Glasfaden mechanisch getrennt. Die roten Prismen waren noch recht unrein und schmolzen nach Sinterung gegen 245° . Die gelben Blätter von rhombischem Umrisse ließen sich dagegen annähernd rein gewinnen; sie sinterten bei 276° etwas und schmolzen bei 280° vollkommen zusammen.

4.672 mg Subst.: 12.95 mg CO_2 , 1.69 mg H_2O .

5.215 mg Subst.: 1.61 mg AgBr.

$\text{C}_{38}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{Br}$. Ber. C 77.14, H 3.92, Br 13.52.

Gef. „ 75.60, „ 4.05, „ 13.14.

Nach diesen Analysenergebnissen kann es sich — trotz des zu tiefen Kohlenstoffwertes — nur um ein Kondensationsprodukt aus einem einfach bromierten Naphthalinkomplexe mit zwei Molekülen Benzoin handeln. Die Schwerlöslichkeit der Substanz und ihr hoher Schmelzpunkt stehen damit im Einklang. Ihre Menge war leider viel zu gering, um einen Abbau durchzuführen.

6-Brom-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$ (II).

0.5 g 4'-Brom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron und 0.25 g Chromsäureanhydrid werden in je 10 cm^3 gegen Chromsäureanhydrid beständigen Eisessigs gelöst. Die Lösungen werden heiß zusammengegossen, eine Stunde am siedenden Wasserbade stehen gelassen und dann heiß allmählich mit 100 cm^3 Wasser versetzt. Der entstandene orangerote Niederschlag gibt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig farblose Nadeln, die nach kurzer Sinterung bei 141° klar schmelzen.

3.987 mg Subst.: 9.76 mg CO_2 , 1.30 mg H_2O .

4.154 mg Subst.: 1.79 mg AgBr.

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$. Ber. C 66.81, H 3.50, Br 18.54.

Gef. „ 66.76, „ 3.65, „ 18.34.

Die Substanz läßt sich aus verdünntem Eisessig, Pyridin und Aceton in langen Nadeln gewinnen. In Ligroin löst sie sich wenig, in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst sie leicht mit orangeroter Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure zu Hellgelb verblaßt.

Verseift man das Benzoat mit methylalkoholischer Lauge, versetzt mit Wasser und destilliert den Methylalkohol ab, so erhält man durch das Einleiten von Kohlendioxyd eine gelbe Fällung, die durch Umkristallisieren aus wenig Eisessig hellgelbe kurze flache Stäbchen vom Schmp. 125.5° gibt. Es ist das 6-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin (III), das DILTHEY schon auf zwei anderen Wegen erhalten hat. Mischschmelzen unseres Körpers mit der nach DILTHEY durch Bromieren von 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalin dargestellten Substanz zeigten keine Schmelzpunktdepression.

6, 4'-Dibrom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron,
4', 6'-Dibrom-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1': 2, 3-furan)
 $C_{24}H_{14}OBr_2$ (V).

0.6 g 4'-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron werden in 15 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit einer Lösung von 0.27 g Brom in 15 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei alsbald Nebel von Bromwasserstoff auftreten. Das Lösungsmittel wird durch Aufblasen eines Luftstromes bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet; der Rückstand wird aus 40 cm^3 Eisessig umkristallisiert. Die fast farblosen seidenglänzenden Nadeln schmelzen bei 194.5° . Ausbeute fast quantitativ.

3.993 mg Subst.: 8.82 mg CO_2 , 1.10 mg H_2O .

6.114 mg Subst.: 4.80 mg AgBr.

$C_{24}H_{14}OBr_2$. Ber. C 60.26, H 2.95, Br 33.44.

Gef. „ 60.24, „ 3.08, „ 33.41.

Die Substanz läßt sich aus Eisessig (1:65), Essigsäureanhydrid, Alkohol, Amylalkohol, sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin in feinen Nadelchen erhalten. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schon bei Zimmertemperatur leicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich nicht, wohl aber sofort und mit roter Farbe auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper mit stark violetter Farbe.

4,6-Dibrom-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin
 $C_{24}H_{14}O_3Br_2$ (VI).

1 g 6,4'-Dibrom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron, gelöst in 75 cm^3 siedendem Eisessig, wird mit einer Lösung von 0.6 g Chromsäureanhydrid in 15 cm^3 Eisessig eine Stunde am siedenden Wasserbade erhitzt und heiß mit der gleichen Menge Wasser versetzt. Die ausgefallenen schneeweißen Nadelchen werden aus Eisessig oder Alkohol umkristallisiert und schmelzen dann bei 145.5° . Ausbeute ungefähr 85% der Theorie.

4.396 mg Sbst.: 9.11 mg CO_2 , 1.12 mg H_2O .

5.915 mg Sbst.: 4.26 mg AgBr.

$C_{24}H_{14}O_3Br_2$. Ber. C 56.48, H 2.77, Br 31.34.

Gef. „ 56.52, „ 2.85, „ 30.65.

Die Substanz kommt aus Eisessig (1:14), Alkohol, Amylalkohol, aus konzentrierten Lösungen von Ligroin und Essigsäureanhydrid sowie aus mit Wasser verdünntem Aceton und Pyridin in Nadelchen heraus. In den übrigen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schon bei Zimmertemperatur leicht. In konzentrierter kalter Schwefelsäure löst sie sich allmählich mit roter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure zu Gelb verblaßt.

4,6-Dibrom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{17}H_{10}O_2Br_2$ (VII).

I. 0.5 g 4,6-Dibrom-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin werden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.5 g Natriumhydroxyd in 10 cm^3 Methylalkohol eine halbe Stunde am Wasserbade zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wird bis auf ungefähr 10 cm^3 abdestilliert, die rote Lösung mit Wasser versetzt und, wenn nötig, filtriert. Beim Einleiten von Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur fällt ein gelbliches Pulver aus. Aus wenig Eisessig erhält man schwach gelbe Täfelchen; sie geben bei 189° eine trübe Schmelze, die sich bei 191° klärt.

3.801 mg Sbst.: 7.04 mg CO_2 , 0.93 mg H_2O .

5.492 mg Sbst.: 5.13 mg AgBr.

$C_{17}H_{10}O_2Br_2$. Ber. C 50.26, H 2.48, Br 39.38.

Gef. „ 50.51, „ 2.74, „ 39.75.

Der Körper kristallisiert aus Eisessig (1:10), aus konzentrierten Lösungen in Alkohol, Essigsäureanhydrid, Benzol und Chloroform, sowie aus mit Wasser verdünntem Aceton in Täfelchen von rhombischem Umrisse. In Ligroin ist er fast unlöslich, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst er sich schon in der Kälte leicht. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure zu Hellgelb verblaßt. In wäßriger Lauge löst er sich mit goldgelber Farbe. Die alkoholische Lösung der Substanz wird auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung grünbraun.

II. Dieselbe Substanz wird, wenn auch zunächst weniger rein, durch Bromierung des 4-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalins erhalten: 0.2 g 4-Brom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin werden in 2 cm³ heißem Eisessig gelöst und mit 0.11 g Brom in 2 cm³ Eisessig durch zwei Stunden am siedenden Wasserbade erhitzt. Durch mehrfaches Umkristallisieren der mit Wasser gefällten Substanz aus Eisessig erhält man Täfelchen, die sich in jeder Hinsicht als identisch mit den nach I erhaltenen erweisen.

4,6-Dibrom-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin $C_{19}H_{12}O_3Br_2$
(Acetat von VII).

0.1 g 4,6-Dibrom-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin wird in 5 cm³ Essigsäureanhydrid zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die erst gelbe Lösung entfärbt sich nach wenigen Minuten. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig schmelzen die farblosen Kristalle bei 123.5°.

4.036 mg Sbst.: 7.49 mg CO₂, 1.08 mg H₂O.

4.902 mg Sbst.: 4.04 mg AgBr.

$C_{19}H_{12}O_3Br_2$. Ber. C 50.90, H 2.70, Br 35.68.

Gef. „ 50.61, „ 2.99, „ 35.07.

Der Körper läßt sich aus konzentrierten Lösungen in Alkohol, Amylalkohol und Eisessig in prachtvollen Täfelchen von rhombischem Umriss gewinnen; aus verdünntem Eisessig, Alkohol, Aceton und Pyridin erhält man ihn in Stäbchen. In Ligroin ist er fast unlöslich, in den übrigen organischen Lösungsmitteln löst er sich leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst ihn allmählich mit roter Farbe; auf Zusatz einer Spur Salpetersäure wird die Lösung unter Abscheidung roter Tröpfchen gelb.

4'-Brom-6-nitro-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron,
6'-Brom-4'-nitro-4,5-diphenyl-(naphtho-2',1':2,3-furan)
 $C_{24}H_{14}O_3NBr$ (VIII).

1 g 4'-Brom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron wird in 80 cm³ siedendem Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 0.25 g konzentrierter Salpetersäure ($d = 1.41$) in 10 cm³ Eisessig versetzt und eine halbe Stunde am siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht werden die entstandenen goldgelben langen Nadeln abgesaugt. Sie sind fast rein und schmelzen nach einmaligem Umkristallisieren bei 185.5°. Um die Kristalle für die Analyse frei von Eisessig zu erhalten, werden sie in einer Achatschale fein zerrieben und bei 110° getrocknet.

4'831 mg Subst.: 11'41 mg CO₂, 1'43 mg H₂O.

8'877 mg Subst.: 3'76 mg AgBr,

4'930 mg Subst.: 0'1342 cm³ N (717 mm, 22°).

C₂₄H₁₄O₅NBr₃. Ber. C 64'86, H 3'18, N 3'15, Br 18'00.

Gef. „ 64'42, „ 3'31, „ 2'97, „ 18'02.

Die Substanz läßt sich aus wenig Essigester, aus Eisessig (1:50), Essigsäureanhydrid, Amylalkohol, aus viel Alkohol sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin in Nadelchen erhalten. In Äther ist sie wenig löslich, in Ligroin fast unlöslich; in den übrigen organischen Lösungsmitteln löst sie sich leicht. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie unlöslich. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet sie stark hellgelb.

6-Brom-4-nitro-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin

C₂₄H₁₄O₅NBr (IX).

1 g 4'-Brom-6-nitro-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron (VIII), gelöst in 50 cm³ siedendem Eisessig, wird mit einer Lösung von 0'7 g Chromsäureanhydrid in 15 cm³ Eisessig eine Stunde am Wasserbade erhitzt und dann allmählich mit Wasser gefällt. Die erhaltenen blaßgelben Kristalle werden aus 15 cm³ Eisessig umkristallisiert und schmelzen nach kurzem Sintern bei 177'5°. Ausbeute fast quantitativ.

5'181 mg Subst.: 11'37 mg CO₂, 1'34 mg H₂O.

7'819 mg Subst.: 3'04 mg AgBr.

5'530 mg Subst.: 0'1416 cm³ N (717 mm, 24°).

C₂₄H₁₄O₅NBr. Ber. C 60'50, H 2'96, N 2'94, Br 16'79.

Gef. „ 59'85, „ 2'96, „ 2'77, „ 16'54.

Aus Eisessig (1:15), Essigsäureanhydrid, Amylalkohol, Essigester, aus viel Alkohol sowie aus verdünntem Aceton und Pyridin erhält man Täfelchen von rhombischem oder rechteckigem Umrisse. In Äther löst sich der Körper wenig, in Ligroin ist er nahezu unlöslich. In Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst er sich schon bei Zimmertemperatur leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst ihn allmählich mit orangeroter Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure zu Hellgelb verblaßt.

6-Brom-4-nitro-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin

C₁₇H₁₀O₄NBr (X).

0'4 g 6-Brom-4-nitro-2-benzoyloxy-1-benzoyl-naphthalin werden mit 10 cm³ vierprozentiger methylalkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde am Wasserbade erhitzt, mit Wasser versetzt und bei Zimmertemperatur mit Kohlendioxyd gefällt. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus wenig Alkohol oder Eisessig erhält man leuchtend-

gelbe Stäbchen, die bei 215° sintern und bei 217° eine braunrote Schmelze geben. Zur Analyse wird die Substanz feingepulvert und durch 5 Stunden bei 120° getrocknet.

5'175 mg Sbst.: 10'34 mg CO_2 , 1'28 mg H_2O .

5'567 mg Sbst.: 2'74 mg AgBr.

5'505 mg Sbst.: 0'1837 cm^3 N (717 mm, 22°).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$. Ber. C 54'84, H 2'71, N 3'77, Br 21'48.

Gef. „ 54'49, „ 2'76, „ 3'64, „ 20'94.

Die intensiv gelbe Substanz kommt aus konzentrierten Lösungen in Alkohol, Amylalkohol, Eisessig und Benzol in kompakten prismatischen Kristallen heraus, aus verdünntem Alkohol, Pyridin und Eisessig in Nadeln. In Ligroin ist sie fast unlöslich, in den übrigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich leicht mit roter Farbe, in wäßriger zweiprozentiger Natronlauge mit hellroter Farbe. In achtprozentiger Lauge bilden sich zum Teile rote Tröpfchen. Mit einem Tropfen Eisenchloridlösung färbt sich ihre alkoholische Lösung braun.

6-Brom-4-nitro-2-acetoxy-1-benzoyl-naphthalin

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NBr}$ (Acetat von X).

0'1 g 6-Brom-4-nitro-2-oxy-1-benzoyl-naphthalin wird in 5 cm^3 Essigsäureanhydrid zwei Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man versetzt mit 30 cm^3 Wasser und kristallisiert die ausgeschiedenen farblosen Kristalle aus 2 cm^3 Eisessig um. Sie schmelzen nach kurzer Sinterung bei $203\cdot5^{\circ}$. Zur Analyse wurde durch vier Stunden bei 110° getrocknet.

3'701 mg Sbst.: 7'47 mg CO_2 , 1'02 mg H_2O .

4'859 mg Sbst.: 2'19 mg AgBr.

4'925 mg Sbst.: 0'1490 cm^3 N (716 mm, 26°).

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NBr}$. Ber. C 55'07, H 2'92, N 3'38, Br 19'30.

Gef. „ 55'05, „ 3'08, „ 3'25, „ 19'18.

Die Substanz kommt aus Eisessig (1:20), Essigsäureanhydrid, Amylalkohol, viel Methylalkohol und aus verdünntem Eisessig, Pyridin und Aceton in quadratischen bis rechtwinkeligen Platten heraus. In Ligroin ist sie fast unlöslich, in den übrigen organischen Lösungsmitteln löst sie sich leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst sie allmählich mit roter Farbe.

7-Brom-2, 3-diphenyl-4, 5-benzocumaron, 3'-Brom-4, 5-diphenyl-(naphtho-2', 1': 2, 3-furan)

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{OBr}$ (XI).

4'3 g Benzoin werden mit 4'5 g 3-Brom-2-oxy-naphthalin fein verrieben und mit 28 g 73%iger Schwefelsäure auf die schon mehrfach von uns beschriebene Weise dreißig Minuten auf 130° und sodann noch fünfzehn Minuten auf 150° erhitzt. Nach

der Behandlung mit Wasser, warmer verdünnter Lauge und mit Methylalkohol wird das getrocknete Reaktionsprodukt im Vakuum der Wasserstrahlpumpe im langsamen Kohlendioxidstrome bei 260—270° destilliert. Das hierbei übergehende rötliche Öl wird mit siedendem Eisessig aus dem Rohre herausgelöst. Nach einmaligem Umkristallisieren aus wenig Eisessig und zweimaligem Umkristallisieren aus der 170-fachen Menge Methylalkohol erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 144°.

Mit den beiden vorher beschriebenen Isomeren, dem 6-Brom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron vom Schmp. 145° und dem 4'-Brom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron vom Schmp. 150° gibt das hier beschriebene 7-Brom-2,3-diphenyl-4,5-benzocumaron Schmelzpunktdepressionen bis zu 30°.

4·334 mg Subst.: 11·45 mg CO₂, 1·44 mg H₂O.

6·538 mg Subst.: 3·13 mg AgBr.

C₂₄H₁₅OBr. Ber. C 72·17, H 3·79, Br 20·03.

Gef. „ 72·05, „ 3·71, „ 20·38.

Die Substanz läßt sich aus siedendem Alkohol (1:170), Eisessig (1:20) und aus wenig Essigsäureanhydrid umkristallisieren. In allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich schon bei Zimmertemperatur leicht; beim Abdunsten bleiben Nadelchen zurück. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich nur sehr wenig mit gelber Farbe, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure gehen die Kristalle mit tiefroter Farbe in Lösung; die Färbung verblaßt jedoch bald und geht in ein liches Rotbraun über. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper violett.

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 140: Benzolderivate XVII. (Polarisationsverhältnisse in Meta-Derivaten)

Von

E. HERZ

140. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 7. 11. 1942. Vorgelegt in der Sitzung am 19. 11. 1942)

In Fortsetzung der systematischen Untersuchung von Benzolderivaten¹ wurden hier geeignete und leicht zugängliche Vertreter der 1,3-substituierten Benzole $m\text{-X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Y}$ mit „einfachen“ Substituenten X und Y einerseits mit großer Dispersion spektroskopiert, was das Aufzeigen bisher unbekannter Einzelheiten ermöglichte, andererseits auf ihre Polarisationsverhältnisse untersucht, wodurch eine für die Deutung der Schwingungs-Spektren unerläßliche Grundlage bereitgestellt wurde (vergl. die analogen ρ -Messungen von WITTEK² an mono-, und von PAULSEN³ an para-substituierten Benzolen). Die Ergebnisse sind zahlenmäßig im Anhang zusammengestellt.

Was den Vergleich mit den bisher vorliegenden Beobachtungen anbelangt, so sind in Bezug auf die Frequenz-Verteilung die nötigen Hinweise im Anhang gegeben. In Bezug auf die ρ -Werte liegt nur ein einziger vergleichbarer Fall, der des m-Xylols, vor: In Tabelle 1 sind die Messungsergebnisse, die an diesem Stoff von SIMONS⁴ (Si), CZAPSKA⁵ (Cza) und mir (He) erhalten wurden, einander gegenübergestellt; außerdem sind die Angaben HANLES⁶ (Ha) über die Zirkularpolarisation angeführt, doch ist dabei zu beachten, daß der Befund „r“ (richtig polarisiert) zwar eindeutig auf eine polarisierte Linie verweist, der Befund „v“ (verkehrt) aber noch nicht eindeutig Depolarisation der

¹ Die letzte Mitteilung dieser Reihe: Benzolderivate XVI, K. W. F. KOHL-RAUSCH u. H. WITTEK, Mh. Chem. **74** (1941) 1; S.-B. Akad. Wiss. Wien **150** (1941) 75.

² H. WITTEK, Mh. Chem. **73** (1941) 231; S.-B. Akad. Wiss. Wien **150** (1941) 1.

³ O. PAULSEN, Mh. Chem. **72** (1939) 244; S.-B. Akad. Wiss. Wien **147** (1939) 244.

⁴ L. SIMONS, Soc. Sci. Fenn., Comm. Phys. Math. VI (1932) Nr. 13.

⁵ W. CZAPSKA-NARKIEWICZ, Z. Physik **96** (1935) 177.

⁶ W. HANLE, Ann. Physik **15** (1932) 345.

Linie bedeutet. Wie man der Tabelle entnimmt, weichen CZAPSKAS ρ -Werte systematisch nach höheren Werten ab, während für die Spalten Si und He die Abweichungen im Hinblick auf die

Tabelle 1. Vergleichstabelle für die ρ -Werte in *m*-Xylol

$\Delta\nu$	Ha	Si	Cza	He	$\Delta\nu$	Ha	Si	Cza	He
201 (4b)	v	0.89	—	dp?	1249 (5)	r	—	0.41	0.10
226 (6b)				[0.66]	1375 (6)	v?	0.37	0.69	0.41
277 (3)				[0.61]	1449 (1/2)	r?	0.91	—	0.79
515 (4)	r	0.25	—	dp	1591 (3)	v	0.85	0.90	0.73
536 (8)				0.33	1610 (5)				
731 (12)	r	0.08	0.26	0.09	2861 (4b)	r	0.06	—	p
999 (14)	r	0.05	0.18	0.06	2918 (4b)	r	0.27	0.54	0.19
1034 (2)	r	—	—	0.24	3049 (8b)	r	0.34	—	0.46

Schwierigkeit der Messung als eben noch erträglich bezeichnet werden können. Leider treffen die Messungen keine eindeutige Entscheidung über den Polarisationszustand der für die Deutung der Spektren wichtigen Linie 277. Die eigenen Beobachtungen sind im tiefen Frequenzbereich durch die Nähe der Erregerlinie (Hge-Untergrund) gestört, weshalb die ρ -Werte eckig geklammert wurden.

Eine andere Kontrolle über die Verlässlichkeit der heikeln ρ -Messung erhält man durch den Vergleich solcher Linien, von denen man annehmen kann, daß ihr Polarisationszustand von Art und Stellung des Substituenten unabhängig sein sollte. Dies wird vor allem für innere Schwingungen von Substituenten, also z. B. für jene der CH_3 -Gruppe in den Methyl-substituierten Benzolen zu erwarten sein; man erhält für die verhältnismäßig gut meßbaren — die Linie $\delta(\text{CH}_3) \sim 1450$ ist für solche Zwecke zu wenig intensiv — Linien $\delta(\text{CH}_3) \sim 1380$ und $\nu(\text{CH}_3) \sim 2920$ der para-(PAULSEN³) und meta-substituierten Toluole die in Tabelle 2 zusammengestellten Frequenz- und ρ -Werte. Bezüglich der ersteren muß aber bemerkt werden, daß für para-Derivate noch keine Beobachtungen mit großer Dispersion und exakterer Frequenzbestimmung vorliegen. Trotzdem zeigt Tabelle 2 hinreichende Übereinstimmung in den $\Delta\nu$ -Werten, während die ρ -Werte für $\delta(\text{CH}_3)$ bei meta- und para-Substitution anscheinend systematisch verschieden sind. Inwieweit dieser Unterschied aber reell ist, läßt sich schwer entscheiden; denn den Mittelwerten

$\bar{\rho}=0.47$ bei para- und $\bar{\rho}=0.62$ bei meta-Substitution steht z. B. der an Toluol selbst gemessene ρ -Wert gegenüber, der von SIMONS⁴ zu $\rho=0.42$, von WITTEK² zu $\rho=0.55$ angegeben wird, also ähnliche Wert-Unterschiede an ein- und derselben Substanz zeigt.

Tabelle 2. $\Delta\nu$ - und ρ -Werte für $\delta(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_3)$ in $\text{X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$.

X	$\delta(\text{CH}_3) \sim 1380$		$\nu(\text{CH}_3) \sim 2920$	
	para	meta	para	meta
NH ₂	1379 (4) 0.62	1374 (1) —	2921 (1) 0.32	2921 (00) —
OH	1381 (4) 0.49	1378 (4) 0.62	2922 (2) p	2922 (7b) p
OCH ₃	1376 (3) 0.56	1376 (5) 0.68	2725 (3) 0.18	2919 (6b) 0.30
F	1383 (2) 0.45	1379 (3) 0.76	2926 (1) p	2925 (6b) p
CH ₃	1379 (5) 0.45	1375 (6) 0.41	2917 (3) 0.18	2918 (8b) 0.19
Cl	1379 (2) 0.45	1380 (2) 0.66	2927 (1) 0.23	2922 (7b) 0.24
Br	1380 (2) 0.39	1378 (4) 0.59	2927 (1) 0.16	2919 (1b) p
J	1378 (2) 0.37	1375 (2) (0.78)	2919 (1) 0.21	2918 (0) (0.47)
Mittel	1379 0.47	1377 0.62	2923 0.21	2921 0.24

Den besten Überblick über das Gewicht der auf das gewonnene Zahlenmaterial sich stützenden Aussagen vermittelt wohl eine Zusammenstellung nach Art von Tabelle 3. In dieser sind in den Kästchen Nr. 1 bis Nr. 21 die zu analogen Schwingungsformen gehörigen Linien der in Metastellung kernsubstituierten Toluole mit ihren $\Delta\nu$, J - und ρ -Werten ($J=i_\sigma+i_\pi$; $\rho=i_\sigma/i_\pi$) eingetragen. Über die dabei als bekannt und gesichert vorausgesetzte Zuordnung zu den Schwingungsformen vergleiche man den Bericht von KOHLRAUSCH⁷ oder die eingehende Diskussion der einschlägigen Verhältnisse in der nachfolgenden Mitteilung XVIII. — Zu bemerken ist, daß für $\text{X}=\text{NH}_2$ keine ρ -Bestimmung vorliegt; das +-Zeichen zwischen zwei Linien bedeutet, daß ρ und J nur für beide Linien gemeinsam ermittelt werden konnte; die neben der Kästchen-Nummer angeführten Buchstaben a' , a'' , c' , c'' , e und d schließen sich der von KOHLRAUSCH⁷ verwendeten Bezeichnungsweise für gewisse typische Linienfolgen an.

Aus Tabelle 3 ergibt sich, daß die naheliegende Erwartung ähnlicher ρ -Werte für Frequenzen ähnlicher Schwingungsformen im allgemeinen recht gut erfüllt ist. Auch in Bezug auf die durch J gemessene Intensitäts-Verteilung innerhalb der einzelnen Spektren besteht hinreichende Übereinstimmung; bei nicht

⁷ K. W. F. KOHLRAUSCH, Physik. Z. 37 (1936) 58.

Tabelle 3. $\Delta\nu, J=i_{\sigma}+i_{\pi}, \rho=i_{\sigma}/i_{\pi}$ für *meta*-X·C₆H₄·CH₃.

X	1 a'			2 a''		3		4 c''		
NH ₂	233 (3)	—	—	214 (2)	—	—	293 (2)	—	—	514 (2)
OH	243 (8b)	44	1'03	215 (7 b)	39	0'93	303 (2b)	—	dp?	518 (8) 33 0'45 +
OCH ₃	220 (3sb)	28	0'86+	220 (3sb)	28	0'86	338 (2b)	21	0'70?	510 (3) 20 0'45 +
F	243 (6b)	67	0'79	212 (3b)	39	0'88	296 (1)	—	p?	514 (5) 40 0'54 +
CH ₃	201 (4b)	—	dp?	226 (6b)	90	0'66	277 (3)	29	0'61	515 (4) 20 dp
Cl	186 (6b)	93	0'69	221 (5b)	102	0'78+	237 (5b)	102	0'78	522 (6) 41 0'42
Br	171 (8b)	104	0'81	221 (6b)	75	dp +	197 (7)	75	dp	520 (6) 37 0'39
J	156 (6b)			216 (2sb)			173 (6b)			520 (3)
	5 c'			6		7 d		8	9	
NH ₂	538 (2)	—	—	558 (0)	—	—	731 (5)	—	—	772 (1/2) 852 (0)
OH	+ 540 (7)	33	0'45	564 (3)	—	dp?	734 (12)	58	0'20	780 (1) 854 (1/2)
OCH ₃	+ 522 (3)	20	0'45	564 (0)	—	dp?	720+728	31	0'26	780 (1/2) verdeckt
F	+ 528 (7)	40	0'54	554 (3)	—	dp?	728 (10)	55	0'23	776 (0) 843 (00?)
CH ₃	536 (8)	40	0'33+	536			724 (12)	93	0'09	768 (1) —
Cl	418 (6)	52	0'29	386 (1)	—	p?	684 (8)	55	0'19	772 (00) 856 (2 s)
Br	307 (14)	122	0'32	379 (1)	—	dp?	666 (7)	48	0'19	772 (1) 834 (4)
J	259 (12)			373 (00)			655 (6)			768 (00) 819 (1/2)
	10			11		12		13		
NH ₂	991 (8)	—	—	1072 (00)	—	—	1165 (1/2)	—	—	
OH	1000 (15)	93	0'13	1086 (4b)	13	0'42	1161 (2b)	15	0'81	1267 (4) 28 0'26 +
OCH ₃	996 (15)	51	0'16	1090 (1)	9	0'52	1175+1192	16	0'46	1259 (3) 19 0'36
F	1003 (12)	61	0'12	1078 (3b)	—	p	1160 (1/2)	—	dp?	1264 (5) 23 0'31 +
CH ₃	999 (14)	124	0'06	1094 (1)	7	0'68	1168 (1)	11	0'93	1264 (3) 34 0'10 +
Cl	999 (12)	116	0'08	1079 (3)	25	0'19	1164 (2)	11	0'81	1268 (0) — —
Br	997 (16)	149	0'08	1071 (5)	11	0'20	1165 (2)	11	0'84	1267 (1/2) — —
J	990+1009			1062 (3)			1165 (2)			1259 (1/2)
	14 e			15, δ(CH ₃)		16	17, δ(CH ₃)		18	
NH ₂	1291 (3)	—	—	1374 (1)	—	—	—	—	—	
OH	+1281 (5)	28	0'26	1378 (4)	16	0'62	1435 (1/2)	—	—	1474 (1/2)
OCH ₃	1288 (4)	19	0'36	1376 (5)	18	0'68	—	1455 (2)	—	
F	+1250 (4)	23	0'31	1379 (3)	16	0'76	1435 (00)	—	—	
CH ₃	+1249 (5)	34	0'10	1375 (6)	39	0'41	1428 (0)	1449 (1/2)	—	1486 (1/2)
Cl	1216 (4)	28	0'15	1380 (2)	17	0'66	1416 (00)	—	—	1476 (00)
Br	1212 (4)	23	0'26	1378 (4)	18	0'59	1409 (00)	1452 (00)	—	1470 (0)
J	1209 (2)			1375 (2)			1410 (00)	1446 (00)	—	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

X	19			20, ν (CH ₃)			21, ν (CH)		
NH ₂	1595 (3b) + 1610 (3b)	—	—	2921 (00)	—	—	3051 (0)	—	—
OH	1592 (5b) + 1616 (5b)	21	0·85	2922 (7b)	—	p	3047 (3sb)	73	0·67
OCH ₃	1584 (4) + 1600 (4)	28	0·96	2919 (6b)	51	0·30	3070 (3b)	47	0·44
F	1590 (1/2) + 1618 (5)	22	0·89	2925 (6b)	53	p	3060 + 3084	62	0·64
CH ₃	1591 (3) + 1610 (5)	33	0·73	2918 (8b)	82	0·19	3049 (8b)	72	0·46
Cl	1579 (3b) + 1599 (4b)	26	0·82	2922 (7b)	37	0·24	3061 (7b)	57	0·37
Br	1566 (5) + 1600 (5)	50	0·88	2919 (1b)	—	p	3062 (1b)	61	0·54
J	1561 (3) + 1591 (3)			2918 (0)			3060 (0b)		

getrennt gemessenen Doubletten könnte man J noch im Verhältnis der subjektiv geschätzten Intensitäten — in Klammern neben der Frequenz angegeben — auf die beiden Linien aufteilen, doch wurde diese Korrektur, da sie wegen der Art der J -Bestimmung (Intensitäts-Spitze der in diesem Fall verbreiterten Linie) nicht einwandfrei wäre, unterlassen.

Endlich sei noch an Hand des nun verbesserten Zahlenmaterials die Gültigkeit einer von KOHLRAUSCH⁷ aufgestellten Regel, betreffend Frequenzbeziehungen zwischen gewissen Linien in den Spektren der Monoderivate $C_6H_5 \cdot X$ und jenen der m -Derivate $Y \cdot C_6H_4 \cdot X$ dargetan. Darnach finden sich die in $C_6H_5 \cdot X$ bzw. $C_6H_5 \cdot Y$ auftretenden Linien a und c in $m \cdot Y \cdot C_6H_4 \cdot X$ als Linienpaare a' , a'' und c' , c'' mehr oder weniger unverändert wieder. In Tabelle 4 sind den Frequenzen a und c der Mono-

Tabelle 4. Frequenzbeziehungen zwischen $H \cdot C_6H_4 \cdot X$ und $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot X$.

X	Y = H	Y = CH ₃		Y = H	Y = CH ₃	
	a	a'	a''	c	c'	c''
NH ₂	233 (5)	233 (3)	214 (2)	531 (6)	531 (2)	514 (2)
OH	240 (8b)	243 (8b)	215 (7b)	532 (5)	540 (7)	518 (8)
F	241 (12)	243 (6b)	212 (3b)	519 (10)	528 (7)	514 (5)
CH ₃	216 (5b)	226 (6b)	216 (6b)	521 (6)	[536 (8)]	515 (4)
Cl	196 (8b)	186 (6b)	221 (5b)	418 (8)	418 (6)	522 (6)
Br	181 (10b)	171 (8b)	221 (6b)	315 (12)	307 (14)	520 (6)
J	166 (5b)	156 (6b)	216 (2b)	266 (10)	259 (12)	520 (3)

derivate ($Y=H$) die in den substituierten Toluolen ($Y=CH_3$) beobachteten Frequenzpaare a' , a'' und c' , c'' gegenübergestellt. Z. B. weist das Spektrum von Chlortoluol ($X=Cl$, $Y=CH_3$) die Frequenzen $a'=186$, $c'=418$, die in Chlorbenzol ($X=Cl$),

und die Frequenzen $a''=221$, $c''=522$, die in Methylbenzol ($X=CH_3$) vorkommen, auf. Wie die nachfolgende Analyse der meta-Spektren zeigt, handelt es sich bei a' und a'' höchstwahrscheinlich um nicht-ebene, bei c' und c'' um ebene Schwingungen, die im unsymmetrisch substituierten m -Derivat $X\cdot C_6H_4\cdot Y$ untereinander von gleicher Rasse sind; wegen der infolgedessen auftretenden Resonanzeffekte „stoßen sie sich ab“, das heißt, sie liegen im allgemeinen weiter voneinander, als nach strenger Gültigkeit der Regel zu erwarten wäre. Die Abweichung ist um so stärker ausgeprägt, je näher die Frequenzpaare a' , a'' bzw. c' , c'' einander liegen sollten. Für $X=Y=CH_3$ liegt Störung durch zufällige Frequenzgleichheit mit einer dritten Schwingungsform vor.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft spreche ich für die materielle Unterstützung dieser Arbeit meinen Dank aus.

Anhang.

Vor der Spektroskopierung wurden die bearbeiteten Meta-Derivate in der üblichen Weise gereinigt; für diese Vorbehandlung habe ich Herrn Dozent Dr. L. KAHOVEC und Frl. Dr. H. WITTEK zu danken.

Tabelle 5. *m*-Kresol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				e	J	P 658, t = 68½		P 659, t = 93	
						e	J	e	J
1	215 (7b)	4½b	4½b	0·93	39	0·96	38	0·90	40
2	243 (8b)	5b	5b	1·03	44	1·16	43	0·91	45
3	303 (2b)	½d	½d	dp?	—	—	—	—	—
5	518 (8)	4	1½	0·45	33	gestört		0·45	33
6	540 (7)	4	1½						
7	564 (3)	½	½	dp?	—	—	—	—	—
8	734 (12)	10	1	0·20	58	0·26	57	0·14	59
12	1000 (15 s)	12	1	0·13	93	0·16	86	0·10	100
13	1086 (4b)	1½	1	0·42	13	p	—	0·42	13
14	1161 (2b)	1d	1d	0·81	15	dp	—	0·81	15
15	1267 (4)	7½	0	0·26	28	p	—	0·26	28
16	1281 (5)								
18	1378 (4)	2	1½	0·62	16	[0·72]	[24]	0·62	16
19	1435 (½)	½	0	—	—	—	—	—	—
20	1474 (½)	½	0	—	—	—	—	—	—
21	1592 (5b)	6½	6½	0·85	21	0·87	21*	0·83	21*
22	1616 (5b)								
23	2922 (7sb)	1	½	p	—	p	—	p	—
24	3047 (3sb)	1	½	0·67	73	0·67	73	[0·94]	[60]

1. *m*-Kresol, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. (Tabelle 5.) Aufnahmen mit großer Dispersion: A 163, m. F., $t=68$; A 167, m. F. C., $t=47$; Ugd. s, Sp. m.; $n=68$.

$\Delta\nu=215$ (7b) ($k, i, \pm e$); 243 (8b) ($k, i, \pm e$); 303 (2b) (k, i, e); 440 (0) (k, e); 518 (8) ($k, i, f, \pm e$); 540 (7) ($k, f, \pm e$); 564 (3) (k, e); 734 (12) ($k, i, g, f, \pm e$); 780 (1b) (k, e); 854 ($1/2$) (k, e); 988 ($1/2$) (k, e); 1000 (15s) (k, i, g, f, e); 1086 (4b) (k, e); 1161 (2b) (k, i, e); 1267 (4) (k, e); 1281 (5) (k, f, e); 1326 (00?) (k, e); 1378 (4) (k, e); 1435 ($1/2$); 1474 ($1/2$) (k, e); 1592 (5b) (k, e); 1616 (5b) (k, e); 2740 ($1/2$) (k); 2853 (1?) (k, e); 2922 (7sb) (k, i, e); 3047 (3sb) (k, e).

Gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen von KOHLRAUSCH PONGRATZ⁸. Neu ist die Aufspaltung der Linie Nr. 15/16 und das Auftreten der schwachen Linien 440 (0), 988 ($1/2$), 1326 (00), 1474 ($1/2$), 2740 ($1/2$).

2. *m*-Fluortoluol $\text{F} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. (Tabelle 6.) Große Dispersion: A 165, m. F., $t=72$; A 166, o. F., $t=48$; Ugd. im ersten Fall s; im zweiten st., Sp. m.; $n=71$.

$\Delta\nu=212$ (3b) ($k, \pm e$); 243 (6b) ($\pm e$); 296 (1) (k, e); 450 (00) (e); 514 (5s) (k, e); 528 (7s) ($k, i, \pm e$); 554 (3) (e); 728 (10s) ($k, i, f, \pm e$); 746 ($1/2$) (k, e); 776 (0) (k, e); 843 (00?) (e); 992 ($1/2$) (k, e); 1003 (12s) (k, i, g, f, e); 1037 (1b) (k, e); 1078 (3b) (k, e); 1141 ($1/2$) (k, e); 1160 ($1/2$) (k, e); 1250 (4s) (k, e); 1264 (5s) (k, e); 1379 (3) (k, e); 1435 (00) (e); 1590 ($1/2$) (e); 1618 (5) (k, g, e); 2737 (0?) (k); 2872 (1) (k, e); 2925 (6sb) (q, p, o, k, i, e); 2961 (0?) (k); 3060 (7b) (p, o, k, i, e); 3081 (5b) (q, p, o, k, e).

Tabelle 6.

m-Fluortoluol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				q	J	P 654, $t=80\frac{1}{2}$		P 655, $t=94\frac{1}{2}$	
				q	J	q	J	q	J
1	212 (3b)	$3/4$	$3/4$	(0.88)	(39)	(1.03)	(39)	(0.73)	(40)
2	243 (6b)	$4\frac{1}{2}$	4	0.79	67	0.81	64	0.77	71
3	296 (1)	$1/2$	0	—	—	—	—	—	—
5	514 (5s)	$5d$	2	0.54	40	0.55	40	0.52	41
6	528 (7s)								
7	554 (3)	1	1	dp?	—	—	—	—	—
8	728 (10s)	9	$1/2$	0.23	55	0.29	55	0.17	56
12	1003 (12s)	12	1d	0.12	61	0.16	62	0.10	61
14	1078 (3b)	$1\frac{1}{2}$	$1/2$	p	—	p	—	p	—
15	1141 ($1/2$)	0d	0d	dp?	—	—	—	—	—
16	1160 ($1/2$)								
17	1250 (4s)	$5\frac{1}{2}d$	$1/2d$	0.31	23	p	—	0.31	23
18	1264 (5s)								
19	1379 (3)	4	1d	(0.76)	(16)	(0.79)	(15)	(0.72)	(16)
22	1618 (5)	4	4	0.89	22	0.81	23	0.97	22
25	2925 (6sb)	1d	0	p	53	p	53	p	—
27	3060 (7b)	$3/2d$	$1/2d$	0.64	62	0.64	62	[0.87]	[52]
28	3081 (5b)								

⁸ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. 63 (1933) 427; S.-B. Akad. Wiss. Wien 142 (1935) 43.

Gute Frequenzübereinstimmung mit den Beobachtungen von KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁸. Neu ist: Aufspaltung von Nr. 15/16 und Nr. 17/18; Auftreten der schwachen Linien 746(1/2), 1037(1b), die wahrscheinlich einer Verunreinigung durch das ortho-Derivat [747(12), 1037(7)] zuzuschreiben sind, sowie des Trabanten 992(1/2).

3. *m*-Xylol. $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$. (Tabelle 7.) Große Dispersion: A 102, m. F., $t=56$; A 103, o. F., $t=42$; Ugd. s., Sp. st. — Die Substanz erwies sich als mit o- und p-Derivat verunreinigt. Nach Abzug dieser Linien und nach Zusammenziehung dieser mit den früheren Messungen (Normalapparatur Pl. 1037/1038 und 1159/1161, vgl. KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁸) ergab sich aus 80 Streulinien das nachfolgende wahrscheinlichste Ramanspektrum:

Tabelle 7.

m-Xylol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen					
				e	J	P 449, t=48		P 450, t=43		P 600 t=48	
						e	J	e	J	e	J
1	201 (4b)	3	2	dp	—	—	—	—	—	—	—
2	226 (6b)	4	3	[0'66]?	[90]	[0'68]	[89]	[0'72]	[80]	[0'57]	[103]
3	277 (3)	1	1/2	[0'61]?	[29]	[0'54]	[25]	[0'63]	[31]	[0'72]	[31]
4	403 (0)	0	00	—	—	—	—	—	—	—	—
5	515 (4)	3 1/2	3	0'33	60	0'36	60*	0'34	60*	0'27	60*
6	536 (8)	8	3								
7	724 (12)	8	1	0'09	93	0'09	87	0'09	90	0'09	99
8	768 (1)	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
10	999 (14s)	10	1	0'06	124	0'06	115	0'06	124	0'04	138
11	1034 (2)	2 1/2	0	0'24	14	0'30	15	0'24	14	0'18	14
12	1094 (1)	2	1/2	0'68	7	0'60	8	0'74	7	0'60	7
13	1168 (1s)	3/4	1/2	0'93	11	1'00	9	0'89	12	0'89	10
14	1249 (5s)	5	1/2	0'10	34	0'10	32	0'10	34	0'10	36
15	1264 (3s)										
16	1375 (6)	4 1/2	3	0'41	39	0'39	32	0'39	46	0'45	38
17	1428 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
18	1449 (1/2)	1/2	0	0'79	12	0'76	10	0'66	13	0'45	14
20	1591 (3)	3b	2 1/2b	0'73	33	0'73	29	0'78	35	0'69	34
21	1610 (5)										
24	2861 (4b)	1	0	P	43	p	43	—	—	—	—
25	2918 (8b)	5	0	0'19	82	0'18	69	0'24	88	0'16	89
26	3015 (2b)	0	—	0'57	64	0'57	64	—	—	—	—
27	3049 (8sb)	4	1	0'46	72	—	—	0'54	76	0'38	68

$\Delta\nu=201$ (4b) ($\pm e$); 226 (6b) ($\pm e, c$); 277 (3) ($\pm e$); 403 (00) (e, c); 515 (4) ($k, i, \pm e, c$); 536 (8s) ($k, g, f, \pm e, c$); 724 (12) ($k, i, g, f, \pm e, c$); 768 (1) (k, e); 992 (0) (k, e); 999 (14s) (k, i, g, f, e); 1034 (2) (k, e); 1094 (1) (k, e); 1168 (1s) (k, e); 1249 (5s) (k, i, f, e); 1264 (3s) (k, e); 1375 (6) (k, i, f, e); 1428 (0) (e); 1449 (1/2b) (k, e); 1486 (1/2) (k, e); 1591 (3) (k, f, e); 1610 (5) (k, f, e); 2732 (1) (k, e); 2861 (4b) (k, e); 2918 (8b) (q, p, o, k, i, e); 3015 (2b) (k); 3049 (8ssb) (q, o, k, i, e).

Gute Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen (vgl. KOHL-
RAUSCH-PONGRATZ⁸ sowie COUBEAU⁹); bezgl. der ρ -Werte vgl. den Text.

4. *m*-Chlortoluol. $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. (Tabelle 8.) Große Dispersion: A 115, m. F.,
t=48; Ugd. s., Sp. st., A 116, o. F., t=30; Ugd. st.; Sp. st.; n=76.

Tabelle 8.

m-Chlortoluol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen							
				ρ	J	P 196, t=12		P 197, t=25		P 607, t=36		P 608, t=27	
						ρ	J	ρ	J	ρ	J	ρ	J
1	186 (6b)	6b	$5\frac{1}{2}b$	[0'69]	[93]	[0'73	93]	[0'77	97]	[0'58	88]	[0'67	96]
2	221 (5b)	} 6b	$5\frac{1}{2}b$	[0'78]	[102]	[0'90	97]	[0'83	103]	[0'65	104]	[0'72	104]
3	237 (5b)												
4	386 (1)	$\frac{1}{2}$	0	p ?	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	418 (6)	7	2	0'29	52	0'29	57	0'28	54	0'29	48	0'30	47
6	522 (6s)	7	3	0'42	41	0'33	45	0'46	37	0'39	39	0'50	42
7	684 (8s)	9	2	0'19	55	0'17	57	0'20	68	0'17	48	0'21	45
9	856 (2s)	$3\frac{1}{2}$	00	0'19	13	—	—	0'09	18	0'25	8	0'24	12
10	999 (12s)	16	2	0'08	116	0'08	110	0'09	106	0'06	133	0'08	114
11	1079 (3s)	6	$\frac{1}{2}$	0'19	25	0'19	27	0'19	25	0'13	24	0'24	26
12	1164 (2s)	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	0'81	11	—	—	—	—	0'79	9	0'83	13
13	1216 (4s)	7	1	0'15	28	0'13	29	0'15	26	0'11	27	0'20	31
15	1380 (2b)	3	$1\frac{1}{2}$	0'66	17	0'77	18	0'69	16	0'60	14	0'60	18
18	1579 (3b)	5	5	} 0'82	26	0'85	26*	0'78	26*	0'76	26*	0'90	26*
19	1599 (4b)	5	5										
20	2864 (2)	00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	2922 (7b)	$2\frac{1}{2}$	—	(0'24)	37	—	—	0'40	39	0'17	41	p	32
23	3061 (7sb)	5	$\frac{1}{2}$	0'37	37	—	—	0'36	54	0'43	61	0'33	56

$\Delta\nu=186$ (6b) ($\pm e$); 221 (5b) ($k, f, \pm e$); 237 (5b) (k, e); 386 (1s) (e); 411 (1b?) (e); 418 (6) ($i, f, \pm e$); 522 (6s) ($k, i, f, \pm e$); 684 (8s) ($k, i, f, \pm e$); 772 (00) (k, e); 856 (2s) (k, e); 999 (12s) (k, i, g, f, e); 1079 (3s) (k, i, f, e); 1164 (2s) (k, f, e); 1216 (4s) (k, i, e); 1268 (0) (k, e); 1380 (2b) (k, e); 1416 (00) (e); 1476 (00) (e); 1579 (3b) (k, e); 1599 (4b) (k, e); 2864 (2) (k, e); 2922 (7b) (k, i, e); 3031 (?) ; 3062 (7sb) (q, p, o, k, e).

Schwache Linien bei 658, 804, 1046, 1095, 1200, die zu Verunreinigung durch o und p gehören, wurden weggelassen. — Für die ρ -Messung lagen alte, noch nicht verwertete Beobachtungen von A. W. REITZ vor; sie wurden in die Tabelle 8 aufgenommen (P 196/197) und zur Mittelbildung herangezogen.

Die Linie 411 ist unsicher. Gesichert ist die Aufspaltung von Nr. 2, 3, die bei den früheren Beobachtungen (vgl. KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁸ wegen kleinerer Dispersion nicht festgestellt werden konnte; im übrigen gute Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen.

⁹ J. COUBEAU, Z. analyt. Chem. 105 (1936) 161. — In dem von G. DUPONT u. R. DULOU (Bull. Soc. chim. France 3 (1936) 1639) angegebenen Spektrum gehören: 146 zu einem Hg-Trabanten, 439, 484, 625, 670, 945, 1197 zu von Hgg bzw. Hgf erregten, 1154 zu einer wahrscheinlich von Hgk erregten Linie, 829 und 1207 zu Para-Verunreinigung. Im übrigen ist ihr Spektrum brauchbar.

5. *m*-Bromtoluol. $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. (Tabelle 9.) Große Dispersion: A 141, m. F., $t=60$; $n=42$.

$\Delta\nu=171$ (8*b*) ($\pm e$); 197 (7) ($\pm e$); 221 (6*b*) ($\pm e$); 269 (00?) (*e*); 307 (14) (*f*, $\pm e$); 379 (1) (*e*); 516 (1) (*e*); 520 (6) (*f*, $\pm e$); 666 (7*s*) (*g*, *f*, $\pm e$); 772 (1) (*e*); 834 (4) (*e*); 864 (00) (*e*); 997 (16*s*) (*g*, *f*, *e*); 1029 (2) (*e*); 1071 (5) (*e*); 1094 (1) (*e*); 1165 (2) (*e*); 1212 (4) (*e*); 1267 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1297 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1378 (4) (*f*, *e*); 1409 (0) (*e*); 1452 (00) (*e*); 1470 (0) (*e*); 1566 (5) (*e*); 1600 (5) (*e*); 2865 (00?) (*e*); 2919 (1*b*) (*e*); 3062 (1*sb*) (*e*).

Die schwachen Linien 294 (0), 632 ($\frac{1}{2}$), 791 (2), 1588 (2) wurden als zum p-Derivat gehörig angesehen und weggelassen. Im übrigen gute Übereinstimmung mit KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁸, nur daß hier die Linien 269 (00), 516 (1), 864 ($\frac{1}{2}$), 1094 (1), 1267 ($\frac{1}{2}$), 1297 ($\frac{1}{2}$), 1452 (00), 1470 (0) neu gefunden wurden, während 915 (1) nicht bestätigt werden konnte.

Tabelle 9.

m-Bromtoluol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				ϱ	<i>J</i>	P 640, $t=60$		P 641, $t=70$	
						ϱ	<i>J</i>	ϱ	<i>J</i>
1	171 (8 <i>b</i>)	8	$7\frac{1}{2}$	[0'81]	[104]	[0'81	94]	[0'65	114]
2	197 (7)	5	5	dp	[75]	[dp	75]	—	—
3	221 (6 <i>b</i>)			dp	[75]	[dp	73]	[0'65?	77]
4	269 (00)	0	0	—	—	—	—	—	—
5	307 (14)	10	6	0'32	122	0'39	122*	0'26	122*
6	379 (1)	0	0	dp?	—	—	—	—	—
8	520 (6)	6	2	0'39	37	0'41	40	0'38	33
9	666 (7 <i>s</i>)	8	1	0'19	48	0'23	51	0'16	46
11	834 (4)	4	$\frac{1}{2}$	0'26	13	(0'57)	(12)	0'26	13
13	997 (16 <i>s</i>)	15	3	0'08	149	0'09	124	0'06	173
14	1029 (2)	4	$\frac{1}{2}$	p	—	—	—	—	—
15	1071 (5)	7	$\frac{1}{4}$	0'20	29	0'22	32	0'19	27
16	1094 (1)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	—	—	—	—	—	—
17	1165 (2)	$3\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	0'84	11	—	—	0'84	11
18	1212 (4)	6	$2\frac{1}{2}$	0'26	23	p	24	0'26	22
20	1297 ($\frac{1}{2}$)	0	0	—	—	—	—	—	—
21	1378 (4)	4	3	0'59	18	0'41	19	0'77	18
25	1566 (5)	4	$3\frac{1}{2}$	0'92	25	0'79	25	1'04	25
26	1600 (5)	4	$3\frac{1}{2}$	0'85	25	0'72	26	0'99	25
28	2919 (1 <i>b</i>)	3	0	p	—	—	—	—	—
29	3062 (1 <i>sb</i>)	5	3	0'54	61	p	—	0'54	61

6. Jodtoluol. $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. (Tabelle 10.) Große Dispersion, 12 maliger Substanzwechsel: A 175, m. F., $t=69$; Ugd. s., Sp. st.; $n=36$.

$\Delta\nu=156$ (6*b*) ($\pm e$); 173 (6*b*) ($\pm e$); 216 (2*sb*) (*e*); 259 (12*s*) ($\pm e$); 373 (00) (*e*); 411 (00) (*e*); 520 (3*s*) (*f*, *e*); 655 (6*s*) (*f*, *e*); 768 (00) (*e*); 819 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 990 (8) (*g*, *f*, *e*); 1009 (4) (*f*, *e*); 1062 (3) (*e*); 1165 (2) (*e*); 1209 (2) (*e*); 1259 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1310 (00?) (*e*); 1375 (2) (*e*); 1410 (0) (*e*); 1446 (00) (*e*); 1561 (3*d*) (*e*); 1591 (3) (*e*); 2870 (0?) (*e*); 2918 (0) (*e*); 2998 (0) (*e*); 3060 (0*b*) (*e*).

Gute Übereinstimmung mit KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁸: neue Linien: 1310 (00?), 1410 (0), 2998 (0).

Tabelle 10.

m-Jodtoluol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				e	J	P 669, t = 69½		P 670, t = 63	
						e	J	e	J
1	156 (6b)	6b	5½b	[0·75]	[90]	[0·73	89]	[0·76	91]
2	173 (6b)	6b	5½b	[0·67]	[104]	[0·58	108]	[0·77	100]
3	216 (2b)	3	2½	0·80	49	0·78	50	0·81	48
4	259 (12)	7	4½	0·33	172	0·31	173	0·35	170
7	520 (3)	1½	0	0·47	30	0·41	31	0·54	28
8	655 (6)	4½	0	0·24	47	0·24	46	0·24	49
10	819 (½)	0	0	dp?	—	—	—	—	—
11	990 (8)	8	¾	0·17	89	0·14	94	0·19	83
12	1009 (4)	6	0	p	—	—	—	—	—
13	1062 (3)	3	0	0·31	20	0·34	19	0·27	21
14	1165 (2)	½	0	0·80	16	(1·08	17)	(0·52	15)
15	1209 (2)	2	0	0·44	17	0·48	15	0·41	18
17	1310 (00)	0	0	dp?	—	—	—	—	—
18	1375 (2)	¾	0	(0·78)	16	(1·04)	16	(0·52)	16
21	1561 (3)	2	¾	0·92	20	0·90	20	0·95	20
22	1591 (3)	2	¾	0·91	21	0·87	19	0·96	23
24	2918 (00)	½	0	(0·47)	43	(0·56)	45	(0·38)	42
26	3060 (0b)	3½	0	0·55	63	0·54	60	0·57	66

7. *m*-Methoxytoluol. $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. (Tabelle 11.) Große Dispersion: A 164, m. F., t = 71; A 174, m. F. C, t = 48. Die Substanz war offenbar stark mit para, schwach mit ortho verunreinigt, was eine gewisse Unsicherheit in die Auslegung des Ergebnisses hineinträgt:

$\Delta\nu = 220$ (3sb) ($\pm e$); 338 (2b) ($k, \pm e$); 455 (3) ($k, \pm e$); 516 (3) ($k, \pm e$); 522 (3) ($k, \pm e$); 564 (0) (e); 720 (5) (k, i, f, e); 728 (5) (k, e); 780 (½) (k, e); 987 (1) (k, e); 996 (15) (k, i, g, f, e); 1090 (1) (k, e); 1155 (½) (k, e); 1175 (4) (k, e); 1192 (2) (k, e); 1259 (3) (k, e); 1288 (4b) (k, e); 1376 (5) (k, e); 1404 (0) (k, e); 1455 (2b) (k, e); 1491 (½) (e, k); 1584 (4) (k, e); 1600 (4) (k, f, e); 2829 (3) (k, e); 2919 (6b) (k, e); 3007 (3) (k, e); 3070 (3b) (k, e).

Die zusätzlichen Linien: 417 (5s), 640 (3), 818 (5½), 836 (2), 1210 (2), 1613 (3) wurden als zum p-Derivat [418 (6), 637 (5), 816 (12), 834 (4), 1209 (4), 1612 (6)] die Linien 749 (½) und 1041 (0) als zum o-Derivat [743 (10), 1049 (6)] gehörig angesehen; allerdings hat die Methoxy-Gruppe gleichfalls eine schwache Linie bei 1036. Im übrigen recht gute Übereinstimmung mit den Angaben von REITZ-YPSILANTI¹⁰, nur daß 565 (3) hier nur zu 564 (0) gefunden, die Aufspaltung der Linien 520 (5) in 516 (3) + 522 (3), 723 (9) in 720 (5) + 728 (5), 1191 (1) in 1175 (4?) + 1192 (2), 1597 (6b) in 1584 (4) + 1600 (4) festgestellt, sowie der Trabant 987 (1) und die schwachen Linien 1404 (0) und 1491 (½) neu beobachtet wurden.

¹⁰ A. W. REITZ u. GR. PRINZ YPSILANTI, Mh. Chem. 66 (1935) 299; S.-B. Akad. Wiss. Wien 144 (1935) 43.

Tabelle 11.

m-Methoxytoluol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				ϱ	J	P 662, $t=75$		P 663, $t=100$	
						ϱ	J	ϱ	J
1	220 (3 sb)	4 d	4 d	0·86	28	0·78	25	0·93	30
2	338 (2 b)	3 $\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{2}$	0·70?	21	0·70	22	(0·98)	20
3	455 (3)	4	1 $\frac{1}{2}$	0·56	16	0·56	16	0·57	16
4	516 (3)	4	1 $\frac{1}{2}$	0·45	20	0·42	20	0·47	20
5	522 (3)								
6	564 (0)	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	dp?	—	—	—	—	—
7	720 (5)	7	3 $\frac{3}{4}$	0·26	31	p	22	0·26	31
8	728 (5)								
9	780 (1 $\frac{1}{2}$)	1	1 $\frac{1}{4}$	—	—	—	—	—	—
11	996 (15)	12	2	0·16	51	0·20	45	0·12	57
12	1090 (1)	1	0	0·52	9	—	—	0·52	9
14	1175 (4)	5 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$	0·46	16	p	—	0·46	16
15	1192 (2)								
16	1259 (3)	6 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	0·36	19	0·36	19	p	18
17	1288 (4 b)	7 d	1 $\frac{1}{2}$ d	0·36	19	p	—	0·36	19
18	1376 (5)	5 d	4 $\frac{1}{2}$ d	0·68	18	0·71	18	0·65	18
20	1455 (2 b)	4 $\frac{1}{2}$ d	4 d	0·91	18	0·94	18	0·88	19
22	1584 (4)	7 d	7 d	0·96	28	1·00	27	0·92	29
23	1600 (4)								
25	2919 (6 b)	4 $\frac{1}{2}$	0	0·30	51	—	—	0·30	51
26	3007 (3)	1 $\frac{1}{2}$	0	—	—	—	—	—	—
27	3070 (3 b)	4 d	1 $\frac{1}{2}$ d	0·44	47	p	—	0·44	47

8. *m*-Difluorbenzol. $C_6H_4F_2$. (Tabelle 12.) Große Dispersion: A 122, m. F. $t=52$; A 123, o. F., $t=36$; Ugd. s., Sp. st.; $n=85$.

$\Delta\nu=232$ (7) ($k, f, \pm e$); 248 (9) ($k, f, \pm e$); 329 (1) (k, e); 511 (5) ($k, i, f, \pm e$); 523 (6) ($k, i, f, \pm e$); 598 (4) ($k, i, \pm e$); 721 (00?) (e); 735 (15 s) ($k, i, g, f, \pm e$); 772 (1 $\frac{1}{2}$) (k, e); 952 (00?) (k); 996 (1 s) (k, e); 1007 (15 s) ($k, i, g, f, \pm e$); 1067 (4 s) (k, e); 1118 (3 d) (k, i, e); 1154 (1 $\frac{1}{2}$) (k, e); 1196 (1 $\frac{1}{2}$?) (e); 1254 (1 s) (k, e); 1277 (7 d) (k, i, g, f, e); 1348 (00) (k, e); 1488 (1 $\frac{1}{2}$) (k, e); 1600 (1 d) (k, e); 1612 (3 d) (k, f, e); 1632 (00?) (e); 1642 (00?) (e); 2565 (0) (k); 2610 (1 $\frac{1}{2}$) (k); 2640 (00) (k); 3084 (7 d) (q, p, o, k, i, e); 3095 (5 d) (q, p, o, k, i, e).

Gegenüber den Beobachtungen von PENDL-RADINGER¹¹ ergibt sich die Aufspaltung von 515 (6 b) in 511 (5)+523 (6) und 3088 (8 b) in 3084 (7 d)+3095 (5 d); ferner der Nachweis der Trabanten 996 (1 s) und 1600 (1 d); endlich die Neubeobachtung einiger schwacher Linien. Da die Kenntnis des o- und p-Spektrums fehlt, ist eine Kontrolle auf Vorhandensein von Verunreinigungen durch diese Isomeren nicht möglich. Linie Nr. 13 in Tabelle 12 ist durch die Überdeckung mit der depolarisierten Linie Hgf-1118 etwas gestört; der ρ -Wert wurde dementsprechend korrigiert.

¹¹ E. PENDL u. G. RADINGER, Mh. Chem. 72 (1939) 378; S.-B. Akad. Wiss. Wien 148 (1939) 76.

Tabelle 12.

m-Methoxytoluol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				q	J	P 616, $t=48$		P 617, $t=48$	
						q	J	q	J
1	232 (7b)	6	6	0.76	152	0.78	156	0.75	148
2	248 (9)	7	$6\frac{1}{2}$						
3	329 (1)	0	0						
4	511 (5)	6	$3\frac{1}{2}$	0.47	68	0.44	67	0.51	69
5	523 (6)								
6	598 (4)								
8	735 (15s)	12	2	0.10	106	0.09	106*	0.11	106*
9	772 ($\frac{1}{2}$)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	dp?	—	—	—	—	—
12	1007 (15s)	17	3	0.06	155	0.06	157	0.05	153
13	1067 (4s)	$3\frac{1}{2}$	3	0.62	23	0.58	23	0.67	24
14	1118 (3d)	$3\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	0.91	23	0.87	22	0.95	24
17	1254 (1s)	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—	—
18	1277 (7d)	8	$\frac{1}{2}$	0.11	45	0.09	45	0.14	44
20	1488 ($\frac{1}{2}$)	0	0	dp?	—	—	—	—	—
21	1600 (1)	$4\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	0.80	25	0.70	24	0.90	26
22	1612 (3d)								
28	3084 (7d)								
29	3095 (5d)	$4\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.38	68	0.39	65	0.36	71

Tabelle 13.

m-Dichlorbenzol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				q	J	P 651, $t=48$		P 625, $t=70$	
						q	J	q	J
1	176 (5b)	3d	$2\frac{1}{2}d$	dp?	—	—	—	—	—
2	198 (8)	6	5	dp	[109]	[0.70	115]	[0.82	104]
3	212 (6b)								
4	364 (2)								
5	397 (8d)	7	1	0.22	59	0.20	62	0.24	57
6	429 (4)	1d	1	dp?	—	—	—	—	—
8	663 (8s)	5	$\frac{3}{4}$	0.31	34	0.24	31	0.38	37
9	702 (00)	$\frac{1}{2}$	0	—	—	—	—	—	—
12	997 (15s)	10	$2\frac{1}{2}$	0.11	93	0.12	93*	0.10	93*
13	1062 (2)	$4d$	$\frac{1}{2}d$	0.29	23	0.37	24	0.21	22
14	1070 (3)								
16	1123 (7)								
21	1575 (6)	4	$3\frac{1}{2}$	0.85	38	0.93	43	0.77	34
22	3075 (6)	1	0	0.62	53	p	—	0.62	53
23	3152 (1b)	$\frac{1}{4}$	0	—	—	—	—	—	—

9. *m*-Dichlorbenzol. $C_6H_4Cl_2$. (Tabelle 13.) Große Dispersion: A 161, m. F., $t=66$; A 162, m. F. C, $t=40$; Ugd. s., Sp. st.; $n=64$.

$\Delta\nu=176$ (5 *b*) ($\pm e$); 198 (8) (*e*); 212 (6 *b*) (*k*, $\pm e$); 364 (2) ($\pm e$); 397 (8 *d*) (*k*, *i*, *g*, *f*, $\pm e$); 429 (4) (*k*, *i*, $\pm e$); 532 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 663 (8 *s*) (*k*, *i*, *g*, *f*, $\pm e$); 702 (00) (*e*); 776 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 985 (1) (*k*, *e*); 997 (15 *s*) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*); 1062 (2) (*k*, *e*); 1070 (3) (*k*, *e*); 1108 (2) (*k*, *e*); 1123 (7) (*k*, *i*, *g*, *e*); 1160 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 1256 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 1343 (0?) (*e*); 1411 (0) (*k*, *e*); 1575 (6) (*k*, *f*, *e*); 3072 (7 *sb*) (*k*, *i*, *e*); 3152 (1 *b*) (*k*).

Eine zusätzliche schwache Linie 746 (00) wurde als zum *p*-Derivat [750 (8)] gehörig angesehen. Gegenüber früheren Beobachtungen, mit denen sonst zahlenmäßig gute Übereinstimmung herrscht, wurde neu gefunden: 702 (00), 776 ($\frac{1}{2}$), 985 (1), 1343 (0) sowie die Aufspaltung 1062 (2)+1070 (3).

An der gleichen Substanz wurden kürzlich von SPONER-SMITH¹² Frequenzmessungen am Gas und (unzulängliche) ρ -Messungen an der Flüssigkeit mitgeteilt; letztere ergaben: 176 (0'9); 198+212 (0'9); 397 (0'1), 429 (0'6), 663 (0'25), 997 (0'20!), 1062+1070 (0'3), 1123 (0'1), 1160 (dp); 1575 (0'8); 3072 (0'45).

Tabelle 14.

Dimethoxy-benzol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				ρ	<i>J</i>	P 666, $t=85$		P 668, $t=104$	
				ρ	<i>J</i>	ρ	<i>J</i>	ρ	<i>J</i>
1	200 (2 <i>b</i>)	1 <i>d</i>	$\frac{3}{4}d$	0'75	36	0'67	37	0'83	36
2	258 (1)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1'10	31	1'15	30	1'04	31
3	303 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—
4	366 (2)	$\frac{1}{2}$	0	0'58	13	0'57	14	0'59	12
5	466 (4)	$3\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	0'52	25	0'45	26	0'60	28
6	532 (1)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1'37	11	1'41	11	1'33	11
8	622 (2)	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	0'95	18	1'00	17	0'91	19
10	721 (7)	6	$1\frac{1}{2}$	0'19	55	0'18	56	0'20	55
11	766 (1)	2	$1\frac{1}{2}$	0'67	15	0'66	16	0'69	17
13	992 (12)	9	3	P	—	P	—	P	—
14	1034 (2)	2	$1\frac{1}{2}$	0'67	18	0'74	20	0'61	16
15	1082 (2)	4	0	0'37	18	(0'59	22)	0'37	18
16	1151 (1)	3	0	0'67	13	0'70	14	0'65	13
17	1182 (2)	4	$\frac{1}{2}$	0'45	18	0'47	17	0'43	19
18	1268 (1)	4	$\frac{1}{2}$	0'15	40	0'18	41	0'13	40
19	1283 (4)	6	$\frac{1}{2}$						
20	1335 (3)	5	$\frac{1}{2}$	0'27	30	0'30	32	0'25	29
21	1377 (0)	1	1	0'77	11	(1'06	13)	0'77	11
23	1456 (3 <i>b</i>)	$4\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	0'69	31	0'71	32	0'68	30
25	1594 (4 <i>b</i>)	5	4	0'78	39	0'80	38	0'76	40
26	2836 (3)	2	1	0'24	44	(0'40	53)	0'24	44
27	2940 (2)	1	0	0'58	39	(0'78	46)	0'58	39
28	3006 (2 <i>b</i>)	$2\frac{1}{2}$	0	0'53	47	0'51	54	0'55	40
29	3076 (2)	1	0	—	—	—	—	—	—

¹² H. SPONER u. J. S. KIRBY-SMITH, J. chem. Physics 9 (1941) 667.

10. *m*-Dimethoxybenzol. $C_6H_4(OCH_3)_2$. (Tabelle 14.) Große Dispersion: A 171, m. F., $t=72$; A 172, m. F. C, $t=44$; Ugd. m., Sp. m.; $n=52$.

$\Delta\nu=200$ (1*b*) (e); 260 ($1/2$) (e); 303 (0) (e); 368 (1) (e); 464 (3) (e); 528 ($1/2$) (e); 581 (0) (e); 622 (2) (e); 692 (0) (e); 714 ($1/2$) (e); 721 (7) (k, i, f, e); 768 (1) (e); 840 (00) (e); 982 (0?) (e); 993 (12*s*) (k, g, f, e); 1036 ($1/2$) (e); 1082 (2) (k, e); 1152 (1) (e); 1183 (2) (k, e); 1268 (1) (e); 1286 (3) (k, f, e); 1334 (3) (k, e); 1377 (0) (k, e); 1434 (0) (e); 1456 (3) (k, e); 1493 ($1/2$) (e); 1594 (4*b*) (k, f, e); 1609 (1*b*) (e); 2836 (3) (k, e); 2939 (1) (k, e); 3003 (2*b*) (k, e); 3074 (2) (k, e).

Gute Frequenzübereinstimmung mit den Angaben von KOHLRAUSCH-PONGRATZ¹³; neu sind die schwachen Linien 303 (0), 692 (0), 714 ($1/2$), 982 (0?), 1268 (1), 1493 ($1/2$) sowie die Aufspaltung 1596 (4*b*) = 1594 (4*b*) + 1609 (1*b*). — Polarisationsmessungen in Tabelle 14.

11. *m*-Chloranilin. $Cl \cdot C_6H_4NH_2$. (Tabelle 15.)

Tabelle 15.

m-Chloranilin.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				e	J	P 675, $t=41$		P 676, $t=54$	
				e	J	e	J	e	J
1	193 (6 <i>b</i>)	6	$5\frac{1}{2}$	0·93	62	0·97	63	0·90	61
2	244 (5)	$5\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$	0·85	60	0·85	59	0·86	61
3	408 (5)	6	$1\frac{1}{2}$	0·33	41	0·31	42	0·36	41
4	489 ($1/2$)	$1/2$	$1/2$	dp?	—	—	—	—	—
5	530 (3)	$3\frac{1}{2}$	2	0·52	26	0·54	28	0·50	25
6	571 (0)	1	$1/2$	—	—	—	—	—	—
7	694 (6)	9	2	0·19	52	0·18	53	0·19	50
8	771 (1)	$1/2d$	$1/2d$	—	—	—	—	—	—
9	893 (3)	$6\frac{1}{2}$	0	0·18	28	0·21	31	0·16	25
10	990 (10)	18	5	0·08	176	0·09	184	0·08	169
11	1072 (3)	6	1	0·20	31	0·20	32	0·21	30
12	1110 (1?)	1	1	dp?	—	—	—	—	—
13	1157 (0)	1 <i>d</i>	1 <i>d</i>	0·89	11	0·89	11	(0·64)	(10)
14	1266 (2)	6	$1\frac{1}{2}$	0·25	29	0·25	28	0·25	29
15	1300 (4 <i>b</i>)	4	1	0·42	14	(0·03)	(11)	0·42	14
16	1368 (?)	$1/2$	0	—	—	—	—	—	—
17	1446 (0)	$1/2d$	$1/2d$	dp?	—	—	—	—	—
18	1486 ($1/2$)	$1/2d$	$1/2d$	dp?	—	—	—	—	—
19	1597 (6)	8	$5\frac{1}{2}$	0·63	50	0·65	50	0·61	50
20	1616 (3)	6	3						

¹³ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. 65 (1934) 6; S.-B. Akad. Wiss. Wien 143 (1934) 358.

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 141: Benzolderivate XVIII. (Analyse der Spektren von 1, 3- und 1, 3, 5-substituierten Benzolen)

Von

E. HERZ und K. W. F. KOHLRAUSCH

o. M. d. Akad. d. Wiss.

241. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 7. 11. 1942. Vorgelegt in der Sitzung vom 19. 11. 1942)

So wie in Mitteilung XVI¹ dieser Reihe die Analyse der monosubstituierten, in Mitteilung XIII² jene der para-substituierten Benzole durchgeführt wurde, sollten hier die Spektren der Meta-Derivate einer eingehenden Analyse unterzogen werden. Doch stellte sich bald heraus, daß im Hinblick auf die niedere Symmetrie — C_{2v} für $m\text{-X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{X}$ und nur C_s für $m\text{-X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Y}$ — der dort eingeschlagene Weg, nämlich die Rückführung auf bereits bekannte Verhältnisse durch Ausführung des spektralen Überganges zum Radikal, hier nicht eindeutig zum Ziel führt. Denn der sonst so aufschlußreiche Übergang $\text{Y}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{X} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{X}$ -Radikal (Abschnitt B) wird hier in seiner Schlüssigkeit durch den Umstand sehr beeinträchtigt, daß das als Radikal-Ersatz verwendete Monoderivat von anderer Symmetrie (C'_{2v}) ist als das Meta-Derivat (C_{2v} bzw. C_s). Es mußten daher noch andere Vergleichsmöglichkeiten herangezogen bzw. geschaffen werden. Hierzu wurde das 1,3,5-Derivat verwendet; Ergänzungsmessungen an Mesitylen und 1,3-Dimethyl-5-Jodbenzol, den einzigen uns derzeit in hinreichender Menge zur Verfügung stehenden Vertretern dieser Substanzgruppe, lieferten vorläufig die für diesen Zweck notwendigsten Grundlagen (vgl. den Anhang); unter günstigeren äußeren Verhältnissen hoffen wir die systematische Untersuchung der 1,3,5-Derivate nachholen zu können.

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH und H. WITTEK, Mh. Chem. 74 (1941) 1; S.-B. Akad. Wiss. Wien 150 (1941) 75.

² K. W. F. KOHLRAUSCH und O. PAULSEN, Mh. Chem. 72 (1939) 268; S.-B. Akad. Wiss. Wien 147 (1939) 344.

A) Die symmetrisch substituierten Meta-Derivate
 $X \cdot C_6H_4 \cdot X$.

Es ist der spektrale Übergang $C_6H_4H'_2 \rightarrow C_6H_4X_2 \rightarrow C_6H_4$ -Radikal durchzuführen. Unter $C_6H_4 \cdot H'_2$ ist ein in Metastellung gestörtes Benzol verstanden, unter C_6H_4 -Radikal ein Benzol, aus dessen Spektrum die den fehlenden zwei Methingruppen entsprechenden CH-Frequenzen entfernt sind. Ausgangs- und Endpunkt ist also das Benzolspektrum, dessen Analyse als gesichert vorausgesetzt werden muß. Wie in Mitteilung XVI gehen wir von den in Tabelle 1, Spalte 1 angegebenen Benzolfrequenzen und ihrer angeschriebenen Deutung aus; nicht geklammerte Frequenzen sind aus dem Raman-, rund geklammerte aus dem Ultrarot-Spektrum entnommen, eckig geklammerte nur indirekt,

Tabelle 1. Symmetrie-Übergang Benzol \rightarrow Meta-Derivat $\rightarrow C_6H_4 \cdot X$ -Radikal

$D_{6h} : C_6H_6$		$C_{2v} : C_6H_4H'_2$	$C_{2v} : C_6H_4 \cdot X_2$	$C_s : C_6H_4 \cdot X$
A_{1g}	$\omega_4 = 992; \nu_3 = 3063$	} A_1, p, a	$5\omega + 2\omega(X)$ $\delta = 1176$ 3ν	} A' 9ω $2\omega(X)$ 4δ 4ν
B_{1u}	$[\omega_3 = 1009; \nu_4 = 3060]$			
E_g^+	$\omega_1 = 606; \omega_7 = 1595;$ $\delta_3 = 1176, \nu_6 = 3047$			
E_u^-	$(\omega_6 = 1485, \delta_5 = 1037,$ $\nu_1 = 3080)$			
A_{2g}	$[\delta_1 \simeq 1400]$	} B_1, dp, a	$4\omega + 2\omega(X)$ $\delta = 1176,$ $1320, 1400$ 1ν	} A'' 3Γ $\Gamma(X)$ 4γ
B_{2u}	$[\delta_2 \simeq 1320; \omega_9 \simeq 1680?]$			
E_g^+	$\omega_2 = 606, \omega_8 = 1595,$ $\delta_4 = 1176, \nu_5 = 3047$			
E_u^-	$(\omega_5 = 1485, \delta_6 = 1037,$ $\nu_2 = 3080)$			
A_{1u}	—	} A_2, dp, ia	$\Gamma + \Gamma(X)$ $\gamma = 850$	} A'' 3Γ $\Gamma(X)$ 4γ
B_{1g}	—			
E_u^+	$[\Gamma_2 = 406; \gamma_5 \simeq 690]$			
E_g^-	$\gamma_6 = 850$			
A_{2u}	$(\gamma_6 = 671)$	} B_2, dp, a	$2\Gamma + \Gamma(X)$ $\gamma = 690, 780,$ 850	} A'' 3Γ $\Gamma(X)$ 4γ
B_{2g}	$[\Gamma_3 \simeq 500, \gamma_1 \simeq 780]$			
E_u^+	$[\Gamma_1 = 406, \gamma_4 \simeq 690]$			
E_g^-	$\gamma_2 = 850$			
	1	2	3	4

also mit merklich verringerter Sicherheit (vgl. XVI) bestimmt. Es ist ja einer der Zwecke unserer Benzol-Untersuchungen, Material zur Kenntnis dieser unbeobachtbaren Benzolschwingungen zusammenzutragen; Fehler in deren Ansatz müssen zu Schwierigkeiten bei den spektralen Übergängen führen. Zur diesbezüglichen endgültigen Stellungnahme müssen allerdings noch die Ergebnisse an weiteren Derivaten (z. B. an den Ortho-Derivaten) abgewartet werden.

Wenn das Benzol in Meta-Stellung gestört wird, gehen alle Symmetrie-Elemente verloren bis auf die Molekülebene σ_z und eine zu ihr senkrechte Ebene σ_x , die den Winkel zwischen den Richtungen CX halbiert. In der so entstehenden Punktgruppe C_{2v} gibt es nur mehr 4 verschiedene Schwingungsklassen, wobei (Spalte 2) zum Beispiel die Klasse A_1 alle Schwingungen der früheren Klassen A_{1g} , B_{1u} sowie die symmetrischen Formen der nun aufgespaltenen entarteten Klassen E_g^+ und E_u^- in sich vereinigt. Werden die zwei gestörten H'-Atome durch X substituiert (Spalte 3), dann bleibt zwar die Symmetrie aufrecht, aber es müssen je zwei $\nu(\text{CH})$, $\delta(\text{CH})$, $\gamma(\text{CH})$ -Schwingungen in Ketten-schwingungen übergehen. Da zur Vermeidung von Überkreuzung gleichrassiger Frequenzen die in jeder Klasse jeweils tiefsten CH-Frequenzen verschwinden, läßt sich angeben, welche CH-Frequenzen im Meta-Derivat zu erwarten sind. Beim weiteren Übergang zum Radikal C_6H_4 (nicht in der Tabelle enthalten) bleibt die Symmetrie aufrecht, jedoch müssen nun je 2 $\Gamma(\text{X})$, $\Delta(\text{X})$, $\omega(\text{X})$ -Frequenzen Null werden. Diesbezüglich ergibt sich also:

Übergang: $\text{C}_6\text{H}_4\text{H}'_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2$		$\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{-Radikal}$
A_1	$(\delta_5 = 1037) \rightarrow \omega \text{ u. } \nu_6 = 3047 \rightarrow \omega$	$\omega(\text{X}) \rightarrow 0 \text{ u. } \Delta(\text{X}) \rightarrow 0$
B_1	$(\delta_6 = 1037) \rightarrow \omega \text{ u. } \nu_5 = 3047 \rightarrow \omega$	$\omega(\text{X}) \rightarrow 0 \text{ u. } \Delta(\text{X}) \rightarrow 0$
A_2	$[\gamma_5 \simeq 690] \rightarrow \Gamma$	$\Gamma(\text{X}) \rightarrow 0$
B_2	$(\gamma_6 = 671) \rightarrow \Gamma$	$\Gamma(\text{X}) \rightarrow 0$

Im Radikalspektrum fehlen also (gegenüber Benzol) die Frequenzen γ_5 , γ_6 , $\delta_{5,6}$, $\nu_{5,6}$. Ob man bei den tiefen Ketten-schwingungen, bei denen der Substituent durch seine Mitbewegung maßgeblichen Einfluß auf den Frequenzgang nimmt, noch zwischen Dehnungs- (ω) und Biegungs- (Δ) -Schwingungen unterscheiden darf und soll, bleibe dahingestellt.

In Fig. 1 ist der spektrale Übergang für symmetrisch substituierte Meta-Derivate zeichnerisch dargestellt; bezüglich

der hierfür maßgeblichen Grundsätze vergleiche man die Mitteilungen XIII und XVI. Das Verständnis für diese Abbildung wird wesentlich erleichtert, wenn man sich die Übergänge für jede Klasse gesondert, etwa nach folgendem für die Klassen A_1 und B_1 (ebene Schwingungen) angelegten Schema überlegt.

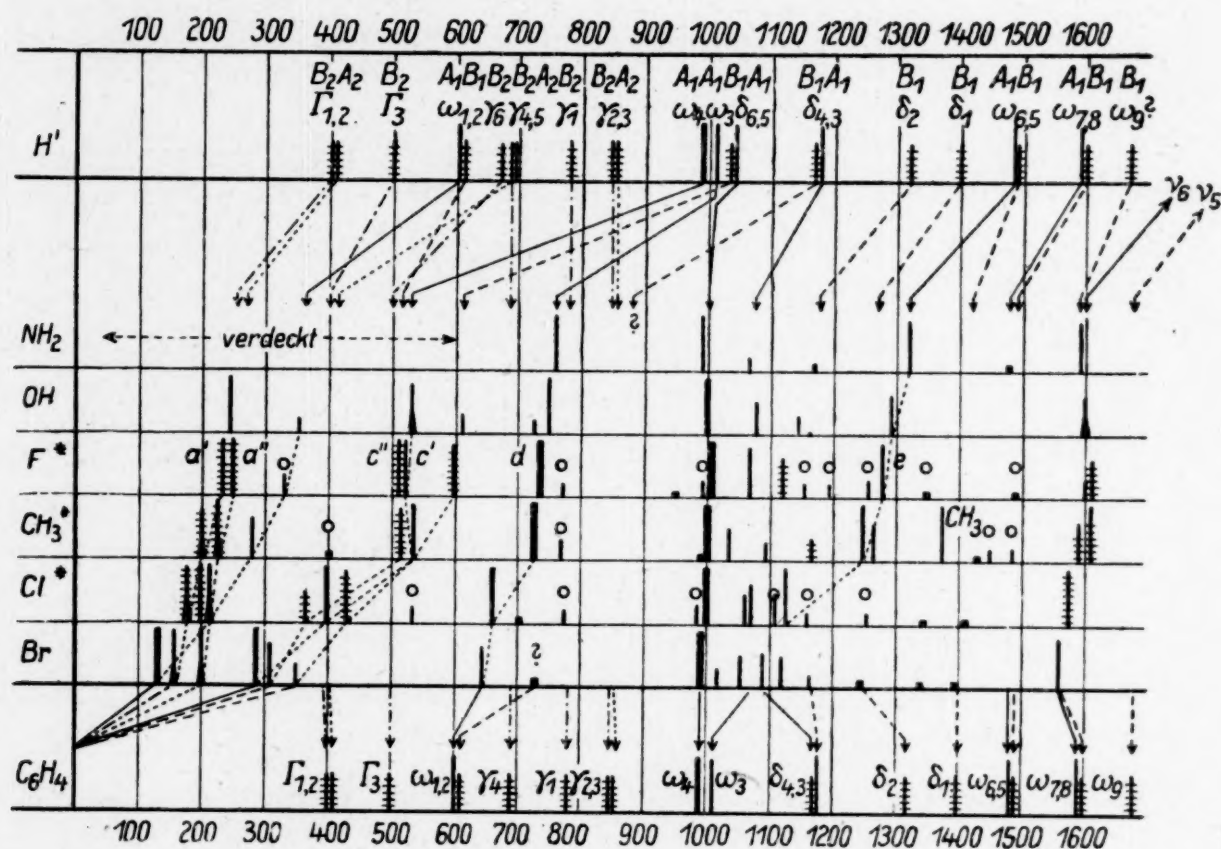


Fig. 1. Der spektrale Übergang Benzol $C_6H_6H_2 \rightarrow$ Metaderivat $C_6H_4X'' \rightarrow$ Benzolradikal C_6H_5 . Für mit * bezeichnete Substanzen liegen q -Messungen vor. Quergestrichelte Ramanlinien wurden depolarisiert beobachtet, bei mit \circ bezeichneten Linien fehlt die q -Angabe. Übergänge, die zu Linien der Klasse $A_1 B_1 A_2 B_2$ gehören, sind ausgezogen strichliert, punktiert, strichpunktliert.

		ω_1	ω_4	ω_3	δ_5	δ_3	ω_6	ω_7	ν_6
$C_6H_6H_2$	0	606	992	1009	1037	1176	[1485]	1595	3047
$C_6H_4X_2$		c'	d		e	e			
C_6H_5	0	606	992	1009	—	1176	[1485]	1595	

Klasse A_1

Grundsätzliche Schwierigkeiten bei der Übertragung dieses Schemas auf die tatsächlichen Verhältnisse der meta-Spektren bestehen nicht; doch sind immerhin einige Besonderheiten anzumerken:

1. Daß es sich bei dem in Fig. 1 von links aus gerechnet dritten Linienzug (zwischen den Paaren $a' + a''$ und $c' + c''$) bzw.

bei den Linien in Kästchen 3 von Tabelle 3 der vorangehenden Abhandlung um polarisierte Linien handeln muß, ergibt sich zwar nicht aus den hier gestörten ρ -Messungen, jedoch mit einiger Wahrscheinlichkeit aus dem Vergleich mit dem 1, 3, 5-Derivat (vgl. w. u.)

2. Die Rückläufigkeit des Linienzuges c' beim Übergang vom Fluor- zum Methylderivat, die sich ähnlich auch beim Übergang von Fluortoluol zum Xylol (Fig. 2) wiederfindet, läßt sich vielleicht mit dem Umstand in Zusammenhang bringen, daß im Xylol an dieser Stelle offenbar eine zufällige Entartung eintritt und eine der beiden Linien, c oder c' , doppelt zu zählen ist: In Xylol ist c'' wohl sicher depolarisiert, wie zwar nicht aus dem für $c' + c''$ gemeinsam gemessenen ρ -Wert, wohl aber aus den subjektiv geschätzten Intensitätsverhältnissen hervorgeht. Da gleichrassige Schwingungen nicht frequenzgleich werden, kann es nur c' sein, mit dem die dritte, zur Klasse B, gehörige Schwingung entarten kann, was eine Schwerpunkts-Verlagerung von c' zur Folge haben könnte. — Auch in $C_6H_4F_2$ und $F \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ wurde ρ nur für die Summe $c' + c''$ bestimmt; wenn man aber vom geschätzten Intensitätsverhältnis der beiden Linien sowie von der Forderung ausgeht, daß $\rho(c')$ so wie in Dichlorbenzol und Chlortoluol ungefähr den Wert 0.25 haben sollte, kann man leicht ausrechnen, daß es sich bei $\rho(c' + c'')$ der Fluorderivate um die Überlagerung einer polarisierten Linie mit $\rho(c') \sim 0.25$ und einer depolarisierten mit $\rho(c'') \sim 6/7$ handelt.

3. Die Frequenzwerte $\omega \sim 1000$ für Fluor- und Amino-Derivate fügen sich nicht dem erwarteten Frequenzgang und zeigen systematische Abweichungen; wie der folgende Vergleich mit den Methylderivaten zahlenmäßig erkennen läßt.

	X = NH ₂	X = F	X = CH ₃
In C ₆ H ₅ · X	999 (12)	1010 (15)	1004 (12)
m-C ₆ H ₄ · X ₂	993 (6)	1003 (12)	999 (12)
m-X · C ₆ H ₄ · CH ₃	991 (8)	1003 (15)	999 (12)
m-X · C ₆ H ₄ · Cl	990 (10)	1002 (10)	999 (12)
1, 3, 5 X · C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	992 (12)	fehlt	997 (15)
Mittel	993.0	1004.5	999.6

Stets, im Einzel- sowie im Mittelwert, ist für $X = \text{NH}_2$ der Frequenzwert zu tief, für $X = \text{F}$ dagegen zu hoch; die Erklärung dieser offenbar konstitutiven Wirkung des Substituenten auf die Pulsations-Schwingung steht noch aus.

4. Im Frequenzgebiet zwischen 1000 und 1200, das ist jenes Gebiet, in welchem nach obigem Schema eine δ_3 - und eine ω -Schwingung einander in der Schwingungsform ablösen sollten, ergeben sich Unklarheiten bezüglich der Zuordnung, die noch durch die Anwesenheit anscheinend überzähliger Linien verstärkt werden. Hierzu gehört die Verdopplung der Linien e , die für $X = \text{CH}_3$ und F in Fig. 1 sowohl als in Fig. 2 zu bemerken ist. Vielleicht kommt dies daher, daß die in Benzol und Toluol bei 1320 angesetzte CH-Frequenz δ_1 in den m-Derivaten nach tieferen Werten, etwa 1270, rückt, so wie ein Tieferücken auch für δ_3 einzutreten scheint.

5. Wie in allen bisher behandelten Derivatspektren ist auch hier die als „C:C“-Frequenz bezeichnete Doppellinie $\omega_{7,8}$ sowie die stets fehlende „Doppelbindungslinie“ ω_9 ein Gegenstand des Anstoßes. Verdopplung und ρ -Wert können wohl erst an Hand des ganzen erfaßbaren Zahlenmaterials erschöpfend besprochen werden.

Das Übergangs-Schema für die depolarisierten ebenen Schwingungen der Klasse B_1 ist:

		ω_2	δ_6	δ_4	δ_2	δ_1	ω_5	ω_8	ω_9	ν_5
$\text{C}_6\text{H}_4\text{H}'_2$	0	606	1037	1176	[1320]	[1400]	[1485]	1595	[1680]	3047
$\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2$										
C_6H_4	0	606	—	1176	[1320]	[1400]	[1485]	1595	[1680]	

Klasse B_1

Hier ist vor allem anzumerken, daß der Linienzug $\delta_4 \rightarrow \omega_2$ im Ramanspektrum der symmetrisch oder „fast-symmetrisch“ (z. B. $X = \text{CH}_3$ und $Y = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}$, vgl. Fig. 2) substituierten Meta-Derivate *fehlt*. Ein Grund für diese unbestreitbare Tatsache ist nicht aufzufinden. Auch in den 1, 3, 5-Derivaten fehlt jene Frequenz, die im Radikal zur entarteten Schwingung $\omega_{1,2}$ führt, obwohl sie auch hier nicht verboten ist. Bei hinreichender Verschiedenheit von X und Y (z. B. in Chlortoluol, Chlorxylol) scheint die Frequenz schwach Raman-aktiv zu werden.

Abschließend ist zu Fig. 1 zu sagen: Während die ebenen

Ketten- und CH-Deformationsschwingungen fast alle mehr oder weniger sicher zugeordnet werden können, fehlen wie üblich auch bei den Meta-Derivaten viele Frequenzen, die zu nicht-ebenen Schwingungen gehören: und zwar $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \gamma_4, \gamma_2, \gamma_3$. Ultrarot-Messungen liefern zwar zusätzliche Frequenzen, doch ist die Deutung dieser Messungen bekanntlich so wenig sicher, daß eine wesentliche Hilfe von Seite dieser Beobachtung nicht erhalten werden kann.

B) Die meta-substituierten Toluole $X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ und die 5 substituierten Meta-Xylole $X \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2$.

Zur Erweiterung der Zuordnungsgrundlagen wird in Fig. 2 der folgende spektrale Übergang ausgeführt. In Benzol ersetzt man zwei metaständige H-Atome durch immer schwerere Substituenten bis man zum Metaxylol gelangt. In diesem wird ein in Stellung 5 befindliches H-Atom durch im Gewicht zu-, in der Bindungsstärke abnehmende Substituenten ersetzt, bis man über die 1, 3, 5-X-Xylole zum Radikal $C_6H_3(CH_3)_2$ kommt. In diesem wird eine CH_3 -Gruppe durch schwerere und lockerer gebundene Atome ersetzt, bis über das Jodtoluol das Radikal $C_6H_3 \cdot X$ erreicht wird, für dessen Spektrum jenes des Toluols abzüglich je zweier γ, δ, ν -Frequenzen als Ersatz dient. Bei diesem Übergang behalten die Systeme vom meta-gestörten Benzol angefangen die gleiche Symmetrie bis auf einerseits Mesitylen, das eine höhere, und andererseits Toluol, das wegen der Verlegung der Symmetrie-Elemente eine geänderte Symmetrie hat³.

In Tabelle 2 sind jene Symmetrie-Verhältnisse zusammengestellt, deren Kenntnis zusätzlich zu den Angaben von Tabelle 1 für die Durchführung dieses Überganges nötig ist. Im 1, 3, 5-gestörten Benzol C_6H_3H' (Spalte 2) gehen gegenüber Benzol selbst (Spalte 1) die sechszählige Drehachse C_6^z , ferner C_2^z und σ_y verloren, so daß die in Bezug auf nur diese Symmetrie-Elemente unterscheidbaren Klassen der Punktgruppe D_{6h} in der Punktgruppe D_{3h} ununterscheidbar werden. Ersetzt man weiter H' durch X (Spalte 3), dann gehen bei Erhaltung der Symmetrie je drei γ, δ, ν -CH-Schwingungen in Kettenschwingungen über. Macht

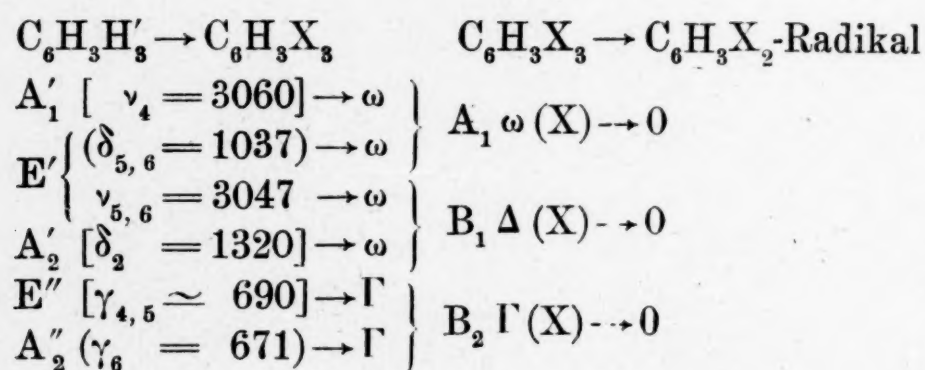
³ In den 1, 3- und 1, 3, 5-Derivaten liegt die zur Molekülebene senkrechte Symmetrie-Ebene um 30° verdreht gegen die entsprechende Symmetrieebene in Toluol, letztere enthält die Bindung CX, erstere nicht. Beim Übergang vom Jodtoluol zum Toluol bleibt als gemeinsames Symmetrieelement nur die Molekülebene erhalten.

man nun einen der Substituenten X immer schwerer und lockerer gebunden, dann gelangt man, unter Erniedrigung der Symmetrie von D_{3h} auf C_{2v} (Verlust der C_3 -Achse) zum Radikal 1,3- $C_6H_3X_2$,

Tabelle 2. Symmetrie-Übergang Benzol \rightarrow 1,3,5-Derivat \rightarrow $C_6H_3X_2$ -Radikal

$D_{6h}: C_6H_6$		$D_{3h}: 1,3,5-C_6H_3H_3$	$D_{3h}: 1,3,5-C_6H_3X_3$	$C_{2v}: 1,3-C_6H_3X_2$
A_{1g} B_{1u}	$\omega_4=992; \nu_3=3063$ $[\omega_3=1009; \nu_4=3060]$	A'_1 p, ia	$2\omega + \omega(X)$ $\nu=3063$	A_1 $5\omega + 2\omega(X)$ 2δ 2ν
E_g^+ E_u^-	$\omega_{1,2}=606; \omega_{7,8}=1595;$ $\delta_{3,4}=1176; \nu_{5,6}=3047$ $(\omega_{5,6}=1485, \delta_{5,6}=1037;$ $\nu_{1,2}=3080)$		$3\omega + 2\omega(X)$ $\delta=1176,$ $\nu=3080$	
A_{2g} B_{2u}	$[\delta_1 \simeq 1400]$ $[\omega_9 \simeq 1680?; \delta_2 \simeq 1320]$	A'_2 , v, ia	$\omega + \omega(X)$ $\delta \simeq 1400$	B_1 $4\omega + 2\omega(X)$ 2δ ν
A_{1u} B_{1g}	—		—	
E_u^+ E_g^-	$[\Gamma_{1,2}=406; \gamma_{4,5} \simeq 690]$ $\gamma_{2,3}=850$	E'' , dp, ia	$\Gamma + \Gamma(X)$ $\gamma=850$	A_2 $\Gamma + \Gamma(X)$ γ
A_{2u} B_{2g}	$(\gamma_6=671)$ $[\Gamma_3 \simeq 500; \gamma_1 \simeq 780]$		$\Gamma + \Gamma(X)$ $\gamma=780$	
				B_3 $2\Gamma + \Gamma(X)$ 2γ
	1	2	3	4

für das als Ersatz das Metaderivat verwendet wird. Wie sich aus der Abzählung der Schwingungen bzw. aus den Angaben von Tabelle 1 und 2 ergibt, sind damit folgende Veränderungen verbunden:



Von den vielen Einzelheiten, die bei der Betrachtung jedes der von oben nach unten verlaufenden Linienzuges der Fig. 2 zu entnehmen sind, können nur die hauptsächlichsten gesondert

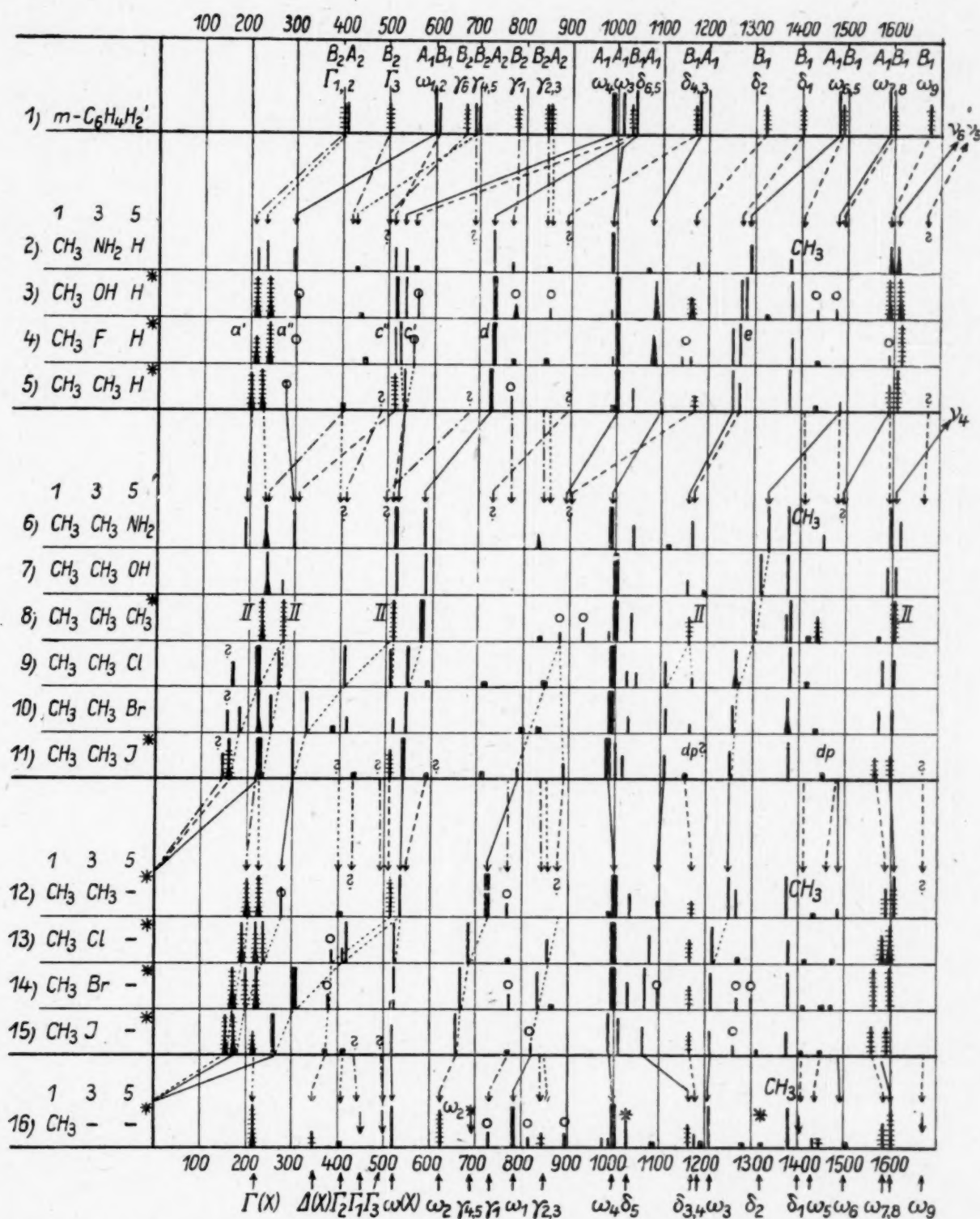


Fig. 2. Einschaltung der 1,3-Dimethyl-5-X-Derivate in den spektralen Übergang Benzol \rightarrow meta-X-Toluol \rightarrow Toluol-Radikal. Aus dem letzteren Spektrum sind die mit * bezeichneten Linien $\gamma_{4,5}$, δ_5 und δ_2 , die dem Radikal fehlen sollten, wegzudenken.

erörtert werden. Vor allem ist darauf zu achten, daß erstens im hochsymmetrischen Mesitylen Nr. 8, aber auch im quasi-symmetrischen Xylidin Nr. 6 und Xylenol Nr. 7 Linienverbot und Entartung eintritt (nach Tabelle 2 gehören alle depolarisierten

Linien zu zweifach (II) entarteten Schwingungen) und daß zweitens beim Übergang von 15 nach 16 nur zwischen ebenen und nicht-ebenen Schwingungen (*nicht* zwischen A_1 und B_1 bzw. A_2 und B_2) unterschieden werden kann. Die Folge für die ebenen Schwingungen ist, daß bei Störung der Symmetrie ($D_{3h} \rightarrow C_{2v}$) abgesehen von der Aufhebung des Linienverbotes die mit II bezeichneten Linien in polarisierte und depolarisierte aufspalten und daß beim Übergang $15 \rightarrow 16$ polarisierte Linien in depolarisierte (und umgekehrt) übergehen können.

1. Im tiefen Frequenzbereich (unter 500 cm^{-1}) können im Mesitylen Nr. 8 die beiden depolarisierten Linien laut Tabelle 2, Spalte 3 nur zu den Klassen E' und E'' gehören; da die Γ -Schwingung des Ringes nicht unter 400 cm^{-1} (wegen des Überganges zum C_6H_3 -Radikal) liegen darf, kann es sich nur um Γ (X), E'' und Δ (X), E' handeln. Aufspaltung und Aufhebung des Linienverbotes sollten somit z. B. in Nr. 9, 10, 11 zu 5 Linien unterhalb 300 führen. Überdeckung der Linien läßt jedoch maximal nur 4 verschiedene Frequenzen (Nr. 10) erkennen. Der Übergang von 1—16 läßt sich aber zwanglos herstellen, nur daß an der Stelle $5 \rightarrow 6$ einmal eine schwache Rückläufigkeit in Kauf genommen werden muß; allerdings handelt es sich dabei um einen Aminokörper (Nr. 6), der ebenso wie an der gleichen Frequenzstelle in Nr. 2 und, wie weiter oben erwähnt, auch an anderen Frequenzstellen sich etwas abnormal verhält. Die Übergangslinien (punktiert und strichpunktiert für nicht-ebene, strichliert und voll ausgezogen für ebene Schwingungen) lassen die Zuordnung zu Γ - bzw. Δ -Frequenzen erkennen.

2. In den meta-Derivaten war der Polarisationszustand der Xylol-Linien 277 (Kästchen 3 in Tabelle 3 der vorangehenden Abhandlung) und $c'' = 515$ (Kästchen 4) nicht einwandfrei zu ermitteln und daher auch die Zuordnung unsicher. In Mesitylen ist die Linie 516 sicher depolarisiert und somit zweifach entartet. Sie spaltet in Jodxylol Nr. 11 in zwei Linien 298(6) und 510(3) auf, von denen erstere als p, letztere als dp bestimmt wurde. Wegen des Überganges $11 \rightarrow 12$ folgt dann, daß in Xylol 277 polarisiert, 515 depolarisiert sein muß, erstere Linie also zur Klasse A_1 , letztere zu B_1 gehört, wodurch die in Fig. 1 und 2 gegebene Zuordnung nahegelegt wird.⁴

⁴ Doch darf nicht unerwähnt bleiben, daß hier noch eine gewisse Unsicherheit herrscht; die der Xylol-Linie 277 entsprechenden Linien in den Spektren von 2,4- und 2,6-Dimethylpyridin wurden nämlich als depolarisiert gemessen!

3. Die in Mesitylen entartete $\delta(\text{CH})$ -Frequenz 1160 spaltet in Nr. 9 bis 16 auf in zwei verschiedene $\delta(\text{CH})$ -Frequenzen, deren Übergang nach Nr. 12 bis 15 die dort (und in Fig. 1) vorgeschlagene Deutung der Linien um 1070 und 1150 zum mindesten sehr wahrscheinlich macht.

4. Auch in den substituierten Xylolen mit der Symmetrie C_{2v} (kein Linienverbot) fehlt eine ganze Anzahl von Linien, darunter auch solche, die polarisiert und intensiv zu erwarten wären. Sieht man von den Γ -Ring- und $\gamma(\text{CH})$ -Schwingungen, die erfahrungsgemäß nur sehr wenig Raman-aktiv sind, ab, so bleiben doch noch die folgenden Anomalien: Es fehlen zwei depolarisierte Kettenschwingungen die in Nr. 12 nach ~ 530 bzw. ~ 860 führen sollten; es fehlt (oder ist nur sehr schwach inaktiv) eine polarisierte Kettenschwingung, die in Nr. 12 in die starke Linie 724 einmünden sollte; und es fehlen, wie üblich, die Ringschwingungen $\omega_{5,6}$ und ω_9 . Eine Erklärung für all dies kann derzeit nicht gegeben werden.

5. Wenn einerseits nach diesen Feststellungen erwartete Linien nicht gefunden werden, so sind andererseits Linien beobachtet worden, die keinen Platz und somit keine Deutung in dem hier verwendeten Übergangs-Schematismus finden. Da dieser letztere auf der richtigen Auslegung des Benzolspektrums beruht, könnte man vermuten, daß in dieser Hinsicht noch Fehler vorhanden sind. In Bezug auf die beobachtbaren Benzolschwingungen sind nun Deutungsfehler sehr unwahrscheinlich; dazu ist ihre Zuordnung zu vielseitig gestützt. Wohl aber könnte die Lage der „unbeobachtbaren“ Schwingungen unrichtig angesetzt sein, obwohl dabei gleichfalls (vgl. Mitteilung XVI) verschiedene Erfahrungen herangezogen wurden. Sieht man zunächst von den Γ -Ring- und den $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen ab, so handelt es sich, wie aus den eckig geklammerten Angaben in Tabelle 1 und 2 hervorgeht, nur um die Lage von $\gamma_1, \gamma_{4,5}, \omega_8, \omega_9, \delta_1, \delta_2$, wobei aber aus verschiedenen Gründen auch $\omega_3 = 1009$ als hinreichend gesichert angesehen werden kann. Wohl könnte eine geänderte Annahme für δ_1 oder δ_2 Aufklärung für die im Frequenzgebiet 1000 bis 1100 beobachteten *überzähligen* Linien bringen. Das *Fehlen* der oben erwähnten Linienzüge scheint aber nicht auf diese Fehlerquelle zurückführbar zu sein.

Wir hoffen, in absehbarer Zeit weiteres systematisch gesammeltes Beobachtungsmaterial über Ortho-Derivate und vielleicht auch Ergänzungsmessungen zu den Triderivaten vorlegen zu können.

Wir haben der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten zu danken.

Anhang.

1. Mesitylen. 1, 3, 5 C₆H₃(CH₃)₃.

Es liegen Beobachtungen vor von VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM⁵ (V. Bh., einschließlich ungefähren Angaben über die Polarisations-Verhältnisse), KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁶ (K. P.) und DUPONT-DULOU⁷ (D. D.); die letztgenannten Angaben sind durch unrichtige Zuordnung etwas entstellt; die dort angegebenen Raman-

Tabelle 3.

Mesitylen.

Nr.	V. Bh.	K. P.	D. D.	H. K.
1	233 (1, 0'9)	229 (10)	231 (6)	224 (7sb, 0'81), $\pm e$
2	275 (0, 0'9)	276 (6)	276 (4)	275 (6d, 0'85), $i, \pm e$
3	519 (3, 0'9)	514 (8)	517 (8)	517 (8d, 0'82), $k, i, g, f, \pm e$
4	578 (6, 0'2)	575 (10)	577 (12)	579 (15s, 0'10), $k, i, g, \pm e$
5	847 (0, 0'9)	—	—	836 (0) k, e
6	—	874 (1)	880 (1)	879 ($\frac{1}{2}b$, dp?), k, e
7	—	930 (2)	929 (1)	930 ($\frac{1}{2}$) k, e
8	976 (0, 0'5)	—	—	988 ($\frac{1}{2}$) k, e
9	998 (8, 0'1)	996 (10)	1000 (10)	997 (15s, 0'10), k, i, g, f, e
10	1033 (0, 0'3)	1033 (4)	1040 (3)	1038 (3, 0'17), k, i, e
11	1155 (? 0'9)	1162 (2)	1166 (1)	1164 (3, 0'82), k, f, e
12	1301 (3, 0'3)	1297 (6)	1302 (8)	1299 (7s, 0'15), k, i, g, f, e
13	1380 (3, 0'6)	1376 (7)	1382 (8)	1373 (3) k, e
14				1378 (7) 0'50, k, e
15	—	—	—	1418 (00) k, e
16	—	1438 (3sb)	—	1442 (2b, 0'96), k, e
17	—	—	—	1573 (0) k, e
18	1611 (1, 0'9)	1604 (6)	1611 (6)	1606 (6, 0'81), k, f, e
19	—	1665 ($\frac{1}{4}$)	—	1666 ($\frac{1}{2}$) e
20	2730 (0)	2724 (0)	—	2729 (2) k
21	2867 (2b, 0'3)	2861 (3b)	—	2865 (5sb, 0'29), k, e
22	2917 (7b, 0'3)	2915 (8b)	—	2916 (10sb, 0'22), q, p, o, k, i, e
23	—	—	—	2945 (2b) k, e
24	3015 (2b, 0'4)	3008 (5sb)	—	3004 (6b) p, o, k, e
25				3016 (5b) 0'58, o, k, e
26	3069 (0)	—	—	—

⁵ S. VENKATESWARAN u. S. BHAGAVANTAM Proc. Roy. Soc. London 128 (1930) 252; S. VENKATESWARAN, Philos. Mag. 15 (1933) 263.

⁶ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. 65 (1934) 6; S.-B. Akad. Wiss. Wien 143 (1934) 6; S.-B. Akad. Wiss. Wien 143 (1934) 358.

⁷ G. DUPONT u. R. DULOU, Bull. Soc. chim. France 3 (1936) 1639.

Tabelle 4. *Polarisationsmessungen an Mesitylen.*

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				e	J	P 601, t=64		P 602, t=72	
						e	J	e	J
1	277 (7sb)	6	5	0·81	79*	0·76	79*	0·90	79*
2	275 (6)	2 ¹ / ₂	2	0·85	29	0·87	29	0·82	28
3	516 (8)	5 ¹ / ₂	5	0·82	36	0·83	37	0·79	34
4	577 (15)	12	0	0·10	79	0·11	72	0·08	85
5	879 (1 ¹ / ₂)	0	00	dp?	—	—	—	—	—
9	997 (15)	13	3	0·10	62	0·11	60	0·07	63
10	1035 (3)	3	0	0·17	17	0·16	22	0·20	12
11	1160 (2)	1 ¹ / ₂	0	0·82	5	0·76	6	0·95	4
12	1299 (7)	8	0	0·15	22	0·15	21	0·14	23
13	1373 (3)	8	5	0·50	31	0·52	29	0·45	33
14	1378 (7)								
16	1438 (2b)	1 ¹ / ₂ d	1 ¹ / ₂ d	0·96	12	0·98	11	0·89	12
18	1607 (6)	5	4 ¹ / ₂	0·81	15	0·84	18	0·74	12
21	2863 (5 b)	3 ¹ / ₂	—	[0·29]	[35]	[0·24	35]	[0·39	35]
22	2915 (10b)	6	0	0·22	73	0·23	69	0·21	77
24	3004 (6b)	1 ¹ / ₂	0	0·58	30	0·54	30	0·65	30
25	3016 (5b)								

Tabelle 5. *1, 3-Dimethyl-5-Jodbenzol.*

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				e	J	P 671, t=83		P 672, t=76	
						e	J	e	J
1	158 (7)	4b	3b	[0·65]	[55]	[0·66	51]	[0·64	60]
2	224 (15b)	6 ¹ / ₂	3 ¹ / ₂	0·45	167	0·48	148	0·42	186
3	289 (6)	3	0	0·49	40	0·45	36	0·53	43
4	428 (0)	—	—	—	—	—	—	—	—
5	510 (3)	1 ¹ / ₂	1 ¹ / ₂	0·90	21	0·98	21	0·82	21
6	540 (9)	4 ¹ / ₂	0	0·26	45	0·29	44	0·24	45
7	712 (0)	0	0	dp?	—	—	—	—	—
8	787 (1 ¹ / ₂)	—	—	—	—	—	—	—	—
9	888 (1)	0	0	dp?	—	—	—	—	—
10	985 (10)	7	1	0·17	73	0·16	73	0·18	72
11	1000 (4)	4	0	—	—	—	—	—	—
12	1017 (2)								
13	1107 (2)	3 ¹ / ₄	2 ¹ / ₄	p	—	p	—	p	—
14	1151 (0)	—	—	—	—	—	—	—	—
15	1249 (3)	3 ¹ / ₂	0	0·42	18	0·45	21	0·39	15
16	1376 (4)	3 ¹ / ₂	2	0·64	21	0·70	24	0·58	19
17	1452 (0)	1 ¹ / ₂	1 ¹ / ₂	dp?	—	—	—	—	—
18	1566 (2b)	3d	2d	0·85	18	0·99	21	0·72	15
19	1599 (2)	3d	2d	0·84	20	0·84	20	(1·27	18)
20	2916 (4)	3	1 ¹ / ₂	0·36	51	p	—	0·36	51
21	3050 (3)	3 ¹ / ₂	3 ¹ / ₄	0·57	36	0·61	40	0·53	32

frequenzen 145 (1) und 939(1) gehören zu einem Hg-Trabanten bzw. zu Hgf-998. Die eigenen Neumessungen wurden mit großer Dispersion vorgenommen (A 109a, m. F., $t=43$; A 110, m. F., $t=52$; A 111, o. F., $t=37$; Ugd. s., Sp. st.; $n=77$; ihre Ergebnisse sind in Tabelle 3 denen der früheren Beobachter gegenübergestellt. Die neu gefundenen Aufspaltungen $1380=1373+1378$, $3015=3004+3016$ sind gesichert; ebenso die neuen Linien Nr. 15, 17, 23. Die Einzelergebnisse der Polarisationsmessungen sind in Tabelle 4 angeführt; die Aufnahme auf Pl. 602 ergab aus unbekanntem Grunde systematisch zu niedere ρ -Werte; sie wurden mit 1.19 multipliziert, bei der Mittelbildung aber nur mit halbem Gewicht eingesetzt. Die ρ -Angabe für Linie Nr. 3 wurde mit Rücksicht auf die Überdeckung mit der polarisierten Linie Hgf — 577 korrigiert.

2. 1, 3-Dimethyl-5-Jodbenzol. $(\text{H}_3\text{C})_2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}$.

Polarisationsmessungen in Tabelle 5.

GALVANOTECHNIK

Von **W. PFANHAUSER**

unter Mitarbeit von

R. Bilfinger, G. Elssner, A. Gabler-Gumbert, A. Herrmann, F. Kox, E. Krause, R. Radenhausen, R. Springer, M. Völcker, K. M. Wagner, R. Weigel

Zwei Bände. 1941. 1591 Seiten mit 765 Abb. Preis RM 70.—

Aus dem Inhalt:

Teil I: Theoretische Grundlagen. — Teil II: Die Erzeugung dünner Überzüge: Einrichtung galvanotechnischer Anlagen — Vor- und Nachbehandlung der Ware — Metallische Schichten — Nichtmetallische Schichten — Prüfung von Bädern und Niederschlägen — Teil III: Die Herstellung starker Schichten (Galvanoplastik): Vor- und Nachbearbeitung — Die galvanoplastischen Arbeitsmethoden. Anhang: Kalkulation, Normung, Tabellen, Patentverzeichnis, Register.

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig

PHYSIK UND CHEMIE

und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen

ELEKTROLYTLÖSUNGEN

Von **Dr. Gustav Kortüm, Tübingen**

1941. XIV, 483 Seiten mit 78 Abbildungen. Preis RM 26.—, Lw. RM 28.—

Aus dem Inhalt:

Die Entwicklung der Elektrolyttheorie — Die Thermodynamik verdünnter Lösungen — Energetische und molekulare Vorgänge bei der Auflösung eines Salzes — Experimentelle Nachweise für die Unzulänglichkeit der klassischen Dissoziations- theorie — Experimentelle Methoden der Bestimmung von Dissoziationsgraden und Aktivitätskoeffizienten — Die Debye-Hückel-Theorie — Prüfung der Grenzesetze — Der Ionendurchmesser — Unvollständige Dissoziation starker Elektrolyte — Die Bedeutung von der Waalschen Kräfte für Elektrolytlösungen — Konzentrierte Lösungen — Diffusionspotentiale und Ionenaktivitäten — Anwendungen der inter- ionischen Wechselwirkung auf die Auswertung von Meßergebnissen — Säuren und Basen — Dissoziationskonstanten und chemische Konstitution — Die Kinetik der katalytischen Neutralsalzwirkung — Aussalz- und Einsalzeffekt — Wechselwirkung zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen.

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig